CIRCULATE

Ausgegeben: 30. Juni 1949

BAND 112 FEBRUAR/MÄRZ 1949 HEFT 2-3

LIBRARY

AUG 2 3 49

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Thiele, H. (Kiel), Die Doppelbrechung von Seifensolen (mit 4 Abb.) 73

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Acetat-Kunstseiden A. G. „Rhodiaseta" Freiburg i. Br.

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Die Veränderung von Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad bei Kunstfasern durch Bestrahlung und der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem molekularen Feinbau, insbesondere bei Zellulose (derivaten) 80

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Müller, F. H. (Marburg-Lahn), Apparatelle Methodik zur Bestimmung von Dehnungs-Spannungs-Diagrammen an Einzelfasern unter extremen Bedingungen (Mechanische Messungen an Fasern I) (mit 15 Abb.) 84

Aus dem Institut für Textilchemie in Badenweiler (Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Egon Elöd) und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A. G. Berlin

Zahn, H. (Heidelberg), Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide (mit 4 Abb.) 91

Wannow, H. A. (Badenweiler) und **Fr. Thormann**, Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Zellulose (mit 11 Abb.) 94

Aus dem früheren Institut für chem. Technologie synthetischer Fasern an der Techn. Hochschule zu Breslau

Lauer, K. (Alexandria), **W. Mansch** und **B. Meske** Zur Kenntnis der Zellulosefasern, 9. Mitteilung: Die elastischen Eigenschaften von Zellulosefasern (mit 20 Abb.) 110

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Strecksspinnverfahrens, Teil B (mit 26 Abb.) 120

v. Eichborn, J. L. (Königstein-Taunus), Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren (mit 2 Abb.) 141

Patent-Teil

Reitstötter, J. (Berlin), Die derzeitigen Möglichkeiten für einen gewerblichen Rechtsschutz in Deutschland und für Deutsche im Ausland 162

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft, Berlin-Dahlem

Zwergal, A. (Berlin-Dahlem), Die Rolle der Kohlenwasserstoffe bei der Herstellung synthetischer Fettprodukte durch Oxydation in Deutschland 168

Bücherbesprechungen 182

Referate:

I. Grenzschichtforschung 183
II. Film- und Fadenforschung 185
III. Kolloidforschung 186
VI. Biochemie und Medizin 188
VII. Technische Kolloidforschung 190

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster in Holstein), Schallgeschwindigkeit und Kapillarität.

Brass, K. (Lindau), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Sammelbericht I).

Braune, H. und I. Richter (Hannover), Zur Thixotropie von Bentonitsuspensionen.

Elöd, E. (Badenweiler) und H. Zahn (Heidelberg), Über die Voraussetzungen des Auftretens von Kautschukelastizität bei Keratinfasern.

Elsaesser, V. (Dahlerhöh), Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens Teil C.

Jordan, P. (Hamburg), Über das Molekül des Tabakmosaikvirus.

Kainer, F. (Reicholzheim), Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd.

Kainer, F. (Reicholzheim), Herstellung von Vinylchlorid.

Müller, F. H. (Marburg), Biegungsversuche an Einzelfasern. (Mechanische Kreisprozesse). Faserarbeit II.

Peter, S. (Hannover), Über die Thixotrophie von Graphitsuspensionen in Abhängigkeit von der Korngröße und dem Suspensionsmittel.

Pfeiffer, H. (Bremen), Auflichtmikroskopische Messungen der Anisotrophie-Parameter zur quantitativen Erfassung der Dicke des Plasmalemmas roter Blutzellen.

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern.

Späth, W. (Lustadt), Projektive Darstellung physikalisch-chemischer Prozesse.

Späth, W. (Lustadt), Die Zähigkeit binärer Flüssigkeitsgemische.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Steurer, E. und Fr. Katheder (Kelheim/Donau), Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose.

Würstlin, F. (Ludwigshafen/Rh.), Dielektrische Bestimmung der Solvathülle von weichgemachtem Polyvinylchlorid.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Jahrgang, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Doz. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburger Str. 12,** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Otto Specht, Frankfurt a.M.-Eschersheim,** Häberlinstraße 45, Fernruf 24064 (Postscheck Frankfurt a. M. 58183) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 oder Nassauische Landesbank Höchst-Griesheim Nr. 107879. — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Auflage 1200 — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24.— Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**
Band 112 Februar/März 1949 Heft 2/3

Aus der Chemischen Abteilung am Hygienischen Institut der Universität Kiel

Die Doppelbrechung von Seifensolen

Von Heinrich Thiele

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. März 1949)

Seifensole sind häufig und eingehend untersucht worden. Sie haben das Interesse immer wieder beansprucht, weil sie einige besondere Eigenschaften aufweisen. Daher gibt es eine umfangreiche Literatur. So kennt man unter anderem die starke Abhängigkeit der Löslichkeit dieser fettsauren Salze von der Temperatur, der Konzentration und von der Anwesenheit anderer Stoffe[1]).

Hält man die Temperatur konstant und beschränkt sich auf das Gebiet geringer gegenseitiger Beeinflussung der Mizellen, mit anderen Worten wählt man normale Temperaturen von 20° und verwendet Sole der Konzentration um 0,01 normal, so kann an einer Reihe von Eigenschaften der Seifensole übereinstimmend eine reversible Änderung der Mizellarstruktur gefunden werden.

An Eigenschaften wurden ausgewählt und untersucht die Doppelbrechung, Viskosität, Trübung, Gelbildung, Spinnbarkeit und die Häutchenbildung. Hinzu kommt das Schaumvermögen. Alle diese Eigenschaften der Seifensole zeigen in einem bestimmten Punkt übereinstimmend eine durchgreifende Änderung. Diese Änderung der Soleigenschaften wird durch eine Umgestaltung der Seifenmizelle verursacht. Die Umgestaltung der Mizelle hängt vom Grad der Dissoziation der COOH-gruppen ab. Die verschiedenartige Assoziation der Seifenmoleküle im Mizell ist ursächlich mit dem Dissoziationsgrad der Carboxylgruppen verbunden, wie sich zeigen läßt.

Darstellung:

Die Darstellung der Seifensole geschah auf folgendem Wege. Die Löslichkeit der Seifen hängt stark von der Temperatur ab. Seifensole entstehen aus Seifenlösungen beim Abkühlen durch Desolution, wie allgemein bei der Darstellung von Kolloiden durch Herabsetzen der Löslichkeit. Aber es ist nicht gleichgültig, wie diese Abkühlung vor sich geht. Wird die Seifenlösung schnell abgekühlt, bilden sich die Kerne. Diese Seifenkerne sind Gebilde von strahliger Struktur. Von einem Kristallisationskeim oder Assoziationskern als Zentrum ausgehend lagern sich radial Fibrillen nach allen Richtungen des Raumes an und ergeben ein insgesamt isotropes, etwa kugeliges Polyon, das einer stacheligen Kugel ähnlich sieht — einen radialen Sphäriten. Sole mit diesen Kernen sind optisch isotrop.

Wird dagegen die Seifenlösung allmählich und unter Rühren abgekühlt, so erhält man seidenglänzende oder schlierende Sole mit langgestreckten Fibrillen. Diese anisotropen Sole sind stark doppelbrechend beim Strömen. Durch Auflösen in der Wärme und erneute, allmählich durchgeführte Abkühlung unter Rühren können Sole mit den unerwünschten Kernen in die fibrillaren Sole übergeführt werden. Beide Sole sind lange Zeit — viele Monate — beständig. Man löst 3 g einer guten Kernseife auf dem Wasserbad in einem Liter destillierten Wassers und läßt unter häufigem oder kontinuierlichem Rühren in einigen Stunden auf eine Temperatur von 20° allmählich abkühlen.

Die Sole mit fibrillaren Mizellen wurden zu einer Reihe von Untersuchungen verwendet, von denen zunächst die Abhängigkeit der Fließanisotropie und der Viskosität von der Dissoziation der hydrophilen Gruppen wichtig schien.

Zocher beschreibt die optische Anisotropie beim Strömen der Seifensole und gibt an, daß sie beim Altern oder beim Verdünnen das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung ändert[1]). Er führt die Vorzeichenumkehr auf den Einfluß der Kohlensäure oder andere adsorbierte Stoffe zurück[2]).

[1]) Ostwald, Kolloid-Z. **43**, 131 (1929). — Zsigmondy u. Bachmann, Kolloid-Z. **11**, 145 (1912). — Buzagh, Kolloidik (Dresden 1936). — Pauli u. Valko, Elektrochemie der Kolloide (Wien 1929).

[2]) H. Zocher, Z. phys. Chem. **98**, 293 (1921).

Man beobachtet die Fließanisotropie im Polariskop nach der Methode des Wirbelkreuzes[3]). Wir verwenden ein Polariskop aus einem Spiegel, einem Polaroid, einem Objekttisch und dem Analysator mit einem Gips Rot I[4]). Das Sol wird in einem zylindrischen Gefäß von 3 cm Weite und 10 cm Höhe mit planem, spannungsfreien Boden durch kurzes Umschwenken in Rotation versetzt, und das rotierende, im Kreis strömende Sol am Objekttisch mit dem Polariskop untersucht.

Stellt man aus den erhältlichen Kernseifen nach der angegebenen Methode Seifensole von 0,3 bis 1,0% her und bestimmt das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung im Polariskop, so findet man gleich viel Sole mit positiver wie negativer Doppelbrechung. Fügt man zu den Solen mit negativer Doppelbrechung steigende Mengen von Alkali, so verschwindet die optische Anisotropie und erscheint nach einiger Zeit aber mit entgegengesetzten Vorzeichen wieder. Die Sole sind dann positiv doppelbrechend geworden. Umgekehrt lassen sich Sole mit positiver Strömungsdoppelbrechung durch Zusatz von Säure in solche mit einer negativen Fließanisotropie verwandeln. Die Art der zugefügten Säure oder Base ist gleichgültig, nur die H-Ionen oder OH-Ionen sind von Einfluß, wie an einer ganzen Reihe von Säuren und Basen ermittelt wurde.

Der Vorgang der Vorzeichenumkehr der Strömungsdoppelbrechung läßt sich durch abwechselndes Hinzufügen von Säure und Base mehrmals wiederholen. Die Umkehr des Vorzeichens ist völlig reversibel, bis das gebildete Salz die Seife ausflockt. Diese reversible Inversion der Fließanisotropie beim Seifensol, die Umkehr des Vorzeichens der Strömungsdoppelbrechung haben wir bisher an anderen Solen nicht beobachtet. Das Vorzeichen der Strömungsdoppelbrechung beim Seifensol ist abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration des Dispersionsmittels. Im isotropen Punkt hebt die positive Doppelbrechung der einen Art von Mizellen die negative Doppelbrechung einer anderen Art von Mizellen auf.

Gleiche Mengen Seifensol, 50 oder 100 ccm, — wurden in Glasgefäßen mit Stopfen mit steigenden Mengen an 0,1 n NaOH und 0,1 n HCl versetzt und bei 20° zur Einstellung des Gleichgewichts einige Stunden sich selbst überlassen. Danach wurde im Polariskop die Fließanisotropie nach Vorzeichen und Stärke bestimmt. Das Vorzeichen ergab sich mittels Gips Rot I und die Stärke der Doppelbrechung aus der Tabelle der Interferenzfarben von Quincke.

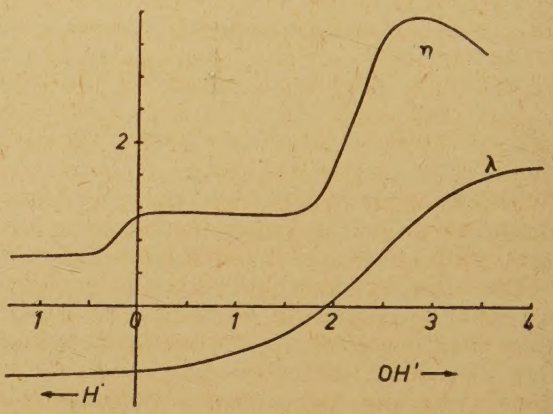


Abb. 1

Gleichzeitig wurde die Viskosität der Sole im Ostwald-Viskosimeter bei 20° gemessen. In der Abb. 1 sind auf der Abszisse die zum Seifensol hinzugefügten ccm 0,1 n NaOH nach rechts und die ccm 0,1 n HCl nach links aufgetragen. Die Doppelbrechung ist als Gangunterschied $\gamma\lambda$ in Millimikron gemeinsam mit der Viskosität η in Centipoise auf der Ordinate aufgetragen. Zunächst ist die Strömungsdoppelbrechung negativ. Bei einem Zusatz von 2 ccm NaOH geht die negative Doppelbrechung durch den Nullpunkt, und man erhält bei weiterem Zusatz von 0,1 n NaOH ein positives Vorzeichen. Im Umkehrpunkt der Doppelbrechung steigt die Viskosität des Seifensols stark an. Sie steigt auf über das Doppelte des ursprünglichen Wertes. Bei weiterem Zusatz von Lauge nimmt dann die Stärke der Doppelbrechung wie auch die Viskosität wieder ab. Diese Werte verändern sich nach mehreren Tagen nicht. Sie wurden an Solen von sechs verschiedenen Seifen verschiedener Herkunft und Herstellung übereinstimmend gefunden. Im Umkehrpunkt findet man keine Doppelbrechung. Das Sol ist isotrop. Wir bezeichnen diesen Umkehrpunkt als isotropen Punkt oder Inversionspunkt.

Die Zunahme der Viskosität durch Salze ist durch die Untersuchungen von Goldschmidt, Mayer, Schäffer, Terroine und MacBain bekannt. Man findet zuerst eine Erhöhung der Viskosität durch Teilchenassoziation und danach eine Abnahme durch Vergröberung und später Flockung.

[3]) H. Zocher, Naturw. **13**, 1019 (1925). — H. Zocher u. Albu, Kolloid-Z. **96**, 27 (1928).
[4]) Thiele u. Micke, Kolloid-Z. **111**, 73 (1948).

Die Abnahme der Viskosität bei Zusatz von Elektrolyten ist ebenfalls bekannt. Sie wurde an Natriumpalmitat mit Natriumchlorid und Kaliumchlorid bei variiertem Zusatz von Natriumhydroxyd gemessen[5]).

In saurem Gebiet ist das Seifensol wenig viskos und wird zu den hydrophoben Solen zu rechnen sein. Dagegen ist es im alkalischen Gebiet viskos oder genauer strukturviskos. Hier liegt ein hydrophiles Sol vor.

Das Ansteigen der Viskosität geht auf den 2—4fachen Wert und entspricht dem von Philippoff[6]) für eine Aggregation von Mizellen angegebenen Wert von 2,5. Allerdings haben wir bei den Seifensolen konzentrationsabhängige Mizellen vor uns.

Die Vorzeichenumkehr der Fließanisotropie ist eine Zeitreaktion. Verfolgt man den Reaktionsablauf durch Messen der Viskosität, so zeigt sich, daß der Endwert unter den angegebenen Bedingungen nach 60 Minuten erreicht ist. Diese zeitliche Zunahme der Viskosität ist in der Abbildung 2 wiedergegeben.

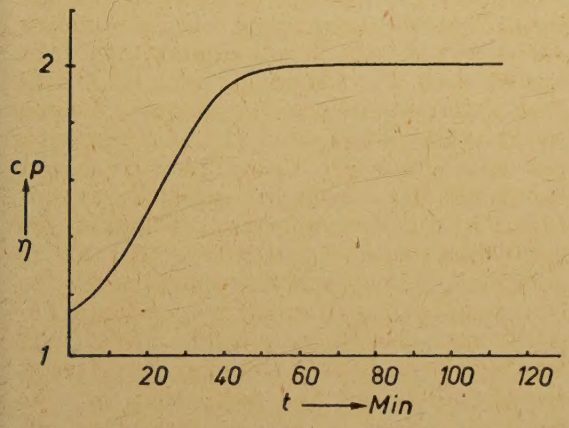


Abb. 2

Zu 50 ccm eines 0,5proz. Seifensols wurden 2,5 ccm 0,1 n NaOH hinzugefügt und im Ostwald-Viskosimeter von 15 Sekunden Auslaufzeit bei 20° die Viskositätszunahme in der Zeiteinheit gemessen.

Auf der Abszisse finden wir die Zeit in Minuten und auf der Ordinate die Viskosität in Centipoise aufgetragen. Ansätze, die Viskosität zur Konzentrationsbestimmung der Seifenmizellen zu verwenden, sind deshalb schwierig, weil die Mizellgröße sich mit der Konzentration ändert. Auch das isotrope Sol zeigt Seidenglanz und schliert. Seidenglanz braucht bekanntlich nicht mit Fließanisotropie verbunden zu sein.

[5]) Kuhn, Kolloidchem. Taschenbuch S. 328 (Leipzig 1944).

[6]) Philippoff, Kolloid-Z. **100**, 327 (1942).

Im isotropen Punkt erfolgt eine Änderung der Mizellarstruktur der Seife, welche sich in einer Änderung des Vorzeichens der Fließanisotropie und in einer Änderung der Viskosität zu erkennen gibt. Zur weiteren Klärung dieses Vorganges wurden außer Änderungen der Fließanisotropie und der Viskosität auch die Trübung, das Fadenziehen und die Gelbildung in Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration des Sols gemessen. Alle diese Eigenschaften zeigen übereinstimmend eine Strukturänderung der Seifenmizelle im Inversionspunkt, als wahrscheinlich dem Neutralpunkt der Seife.

MacBain und Mitarbeiter[7]) verwenden in der Hauptsache elektrische Methoden neben der Bestimmung des Taupunktes, der Gefrierpunktsdepression und der Siedepunkterhöhung, während Thiessen[8]), Philippoff, Kiessig und Mitarbeiter die Röntgenanalyse anwenden. Diese Untersuchungen haben zu einer Reihe von Erfolgen geführt. Seifen bilden demnach ein komplexes System verschiedener Mizellen, welche unter den jeweiligen Bedingungen miteinander und mit den molekulargelösten Anteilen in einem Gleichgewicht stehen. Die von Krafft[7]) als Kristallisationsgesetz ausgedrückte und später von Thiessen[8]) als genotype Umwandlung erkannte reversible Änderung der Fettsäuren bleibt außerhalb unserer Betrachtungen, denn diese Umwandlung erfolgt bei höherer Temperatur. Die Inversion der Doppelbrechung aber erfolgt bei normaler Temperatur von 20°.

Durch Erwärmen der Sole kann die positive Doppelbrechung aufgehoben werden, denn die Seifenmizellen lösen sich beim Erwärmen auf, sie dissoziieren zu Einzelmolekülen. Beim Abkühlen erscheint die positive Doppelbrechung wieder, wenn sich die Mizellen aus den Molekülen rückbilden können. Die Doppelbrechung mit negativem Vorzeichen im sauren Gebiet erscheint aber nach dem Erwärmen beim Abkühlen nicht wieder.

[7]) Vgl. Zsigmondy, Kolloid-Chem. (Leipzig 1926). — Pauli u. Valko, Elektrochemie der Kolloide, S. 571 (Wien 1929).

[8]) H. Kiessig i. Kuhn, Kolloidchem. Taschenbuch, S. 154 (Leipzig 1948). — Hess u. Gundermann, B. **70**, 1800 (1937). — Hess Kiessig u. Philippoff, Naturw. **26**, 184 (1938). — Hess, Kiessig u. Philippoff, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939). — Stauff, Kolloid-Z. **89**, 224 (1939). — Kiessig, Kolloid-Z. **89**, 252 (1940). — Philippoff, Kolloid-Z. **96**, 255 (1941).

Die H-Ionenkonzentration der Seifensole wurde mit der Antimonelektrode bestimmt. Farbindikatoren ergeben einen Kolloidfehler. Platinelektroden werden bald unwirksam, sie müssen häufig gereinigt, geglüht und neu platiniert werden. Die Antimonelektrode kann durch Abschmirgeln und Abwischen leicht gesäubert werden. Sie ergibt reproduzierbare Werte, wie sich bestätigen ließ.

Den Einfluß der Kohlensäure der Luft schließt man bei der Messung aus. Ein CO_2-freier Luftstrom bespült die Antimonelektrode, und besorgt gleichzeitig die Durchmischung. Als Meßgerät diente ein Ionometer von Lautenschläger.

Da die Seife ein gepuffertes System ist, ändern sich die p_H-Werte beim Zusatz von Säure und Base nur langsam.

Zur weiteren Untersuchung wurde die Trübung der Seifensole an der Intensität des durchgelassenen Lichtes mit der Photozelle gemessen, während die Wasserstoffionenkonzentration des Soles wie vorher durch Hinzufügen von 0,1 n HCl oder NaOH geändert wurde. Es zeigte sich, daß die Trübung im alkalischen Gebiet bis zu einem Minimum abnimmt. Die Abnahme der Trübung geschieht durch eine Zunahme der Hydrophilie, eine weitergehende Aufteilung der Polyone[9]). Oberhalb einer bestimmten Grenze steigt die Trübung wieder an, um dann beim Ausflocken schließlich abzunehmen. Der Trübungsgrad ist in willkürlichen Einheiten aus den abgelesenen Ausschlägen des Galvanometers[10]) aufgetragen. Der reziproke Wert der Trübung — die Durchsichtigkeit oder Transparenz — würde als Kurve gezeichnet den Linien der Viskosität und Doppelbrechung parallel verlaufen.

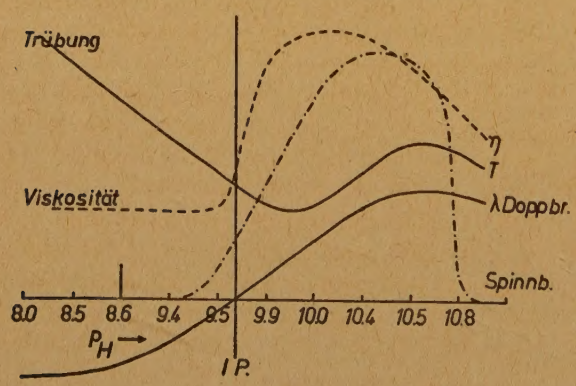


Abb. 3

[9]) Ekwall, Kolloid-Z. 77, 320 (1936).
[10]) Becherglas-Kolorimeter v. Dr. B. Lange, Berlin-Zehlendorf.

Auch das Fadenbildungsvermögen — die Spinnbarkeit — nimmt im Inversionspunkt stark zu. Man kann das Fadenziehen ohne weiteres oder mit einem einfachen Gerät[12]) messen, welches einen Glasstab bekannter Dicke mit gleicher Geschwindigkeit in das Sol eintaucht und herauszieht. Die maximale Länge des Solfadens am Glasstab wird in Zentimeter gemessen. Die größte Fadenlänge des Seifensols findet sich im Maximum der Viskosität, der positiven Strömungsdoppelbrechung und im Minimum der Trübung. Die Fadenlänge nimmt von hier nach beiden Seiten ab — sowohl zu stärker alkalischen wie auch zu stärker sauren Lösungen hin. Daraus ergibt sich für die Struktur der Seife im alkalischen Gebiet, daß lange Ketten oder Fäden — Fibrillen — vorliegen müssen. Zugleich kann aus der Viskosität und der Durchsichtigkeit auf hydrophile, ziemlich dünne Mizellen geschlossen werden.

Die Maxima der Kurven für Doppelbrechung und Spinnbarkeit fallen annähernd mit dem Maximum der Viskosität zusammen. Zuweilen liegt am Inversionspunkt noch eine Unstetigkeit. Die erkannte Übereinstimmung zeigt den Zusammenhang eindeutig. Mehrere Messungen des Trübungsgrades ergaben, daß sein Minimum ein kleines Stück vor dem Maximum der Viskosität und Spinnbarkeit liegt. Beim Hinzufügen von Alkali sinkt der Trübungsgrad sofort, die Viskosität nimmt aber erst nach einiger Zeit zu.

Auch das Vermögen zur Bildung eines Gels ist, wie erwartet, von der Art der Mizellen abhängig. Im alkalischen Gebiet bilden sich weiche, fast klare Seifengele aus, welche sich auch durch gerichtete Koagulation optisch anisotrop erhalten lassen[13]). Nach der anderen Seite des isotropen Punktes nimmt die Gelbildung rasch ab. In saurem Gebiet erhält man keine Gele mehr. Nur lyophile Kolloide bilden Gele, woraus auf eine lyophile Mizelle im alkalischen und eine lyophobe Mizelle im sauren Gebiet zu schließen ist. Die Gele sind thixotrop — ein Umstand, der die genaue Messung der Viskosität behindert. Auch das Vermögen der Schaumbildung steigt im alkalischen Gebiet an, wie kürzlich von Aenlle und Fernandez ge-

[11]) Thiessen, Z. angew. Chemie 51, 320 (1938).
[12]) Tammann u. Tampke, Z. anorg. Chem. 162, 1 (1927). — Jochims, Kolloid-Z. 43, 362 (1927) u. 61, 250 (1932). — Erbring, Kolloid-Z. 77, 213 (1936) u. Kolloid-Beih. 44, 171 (1936).
[13]) H. Thiele, Z. Naturforschung 3b, 7 (1948).

funden wurde[14]). Beim Zerschäumen von Alkalisalzen der Fettsäuren steigt die Schaummenge bei einer Zunahme des p_H-Wertes bis optimal 9, um danach wieder abzunehmen. Schaum bildet sich nur dann, wenn die Moleküle oder Teilchen durch Nebenvalenzen ein Bestreben zur Assoziation zu Mizellverbänden besitzen. Nur dann kann sich um die Luftblase herum ein festes Häutchen bilden. Links vom Inversionspunkt ist das Schaumvermögen gering.

Die Häutchenbildung der Seife ist ebenfalls abhängig von der H-Ionenkonzentration der Lösung. Im Gebiet links vom Inversionspunkt oder Neutralpunkt bilden sich auf der Soloberfläche Häutchen. Diese hydrophoben Filme von Fettsäuren ziehen sich an der Gefäßwand ein Stück über die Soloberfläche hoch und zeigen eine Abnahme der Hydrophilie und ein Überwiegen der hydrophoben Eigenschaften im sauren Bereich. Im alkalischen Gebiet dagegen überwiegt die Hydrophilie der Carboxylgruppen. Hier bilden sich keine Häutchen von Fettsäure an der Soloberfläche aus. An den Häutchen werden schon äußerlich die beiden Arten der Sole erkannt, wie auch an ihrer verschiedenen Viskosität.

Die Seifen verdanken ihre Eigenart zum Teil der Tatsache, daß sie Gemische von Oleat, Stearat und Palmitat darstellen. Das richtige Mischungsverhältnis der drei Fettsäuren ist ein wichtiger Faktor für eine gute Seife. Die aufgefundene Umkehr der Doppelbrechung zugleich mit der Änderung anderer Eigenschaften konnte auf eine Verschiedenheit der drei Komponenten in der Mizelle zurückzuführen sein. Daher wurden Lösungen von reinem Stearat und Palmitat untersucht. Oleat scheidet von vornherein aus, weil es auch in 0,1 n Lösung noch molekulardispers gelöst und für Licht normaler Wellenlängen optisch isotrop ist.

Durch Eingießen einer alkoholischen Lösung von Stearinsäure oder von Palmitinsäure in Wasser, lassen sich durch Desolution schlierende Sole darstellen. Diese Sole von Stearinsäure und Palmitinsäure sind schwach strömungsdoppelbrechend und für einige Tage beständig. Sie können in die Alkalisalze verwandelt werden.

Die 0,01 normalen Sole sind wenig durchsichtig oder durchscheinend. Aus Palmitinsäure oder Stearinsäure mit Natriumhydroxyd in der Wärme wurde 0,01 n Palmitat oder 0,01 n Stearat dargestellt und unter Rühren allmählich abgekühlt. Es entstanden Sole mit negativer Strömungsdoppelbrechung. Diese ließen sich durch höhere OH-Ionenkonzentration ebenfalls in solche mit positiver Fließanisotropie überführen. Die Sole sind aber labil und flocken leicht aus. Man muß das Alkali vorsichtig zusetzen und bald beobachten. Auch die Umkehr des Vorzeichens mit Säure und Base kann an reinem Stearat und Palmitat gefunden werden.

50 ccm eines 0,01 normalen negativ doppelbrechenden Na-Stearat geben mit 1,5 ccm 0,1 n NaOH ein Sol mit positiver Fließanisotropie. 2,0 ccm 0,1 n NaOH wirkten flockend.

Daraus geht hervor, daß die Vorzeichenumkehr der Strömungsdoppelbrechung nicht durch eine Änderung des Gemisches aus den drei Komponenten Oleinsäure $C_{17}H_{33}$ COOH, Stearinsäure $C_{17}H_{35}$ COOH und Palmitinsäure $C_{15}H_{31}$ COOH entsteht. Reines Stearat und reines Palmitat zeigen die Inversion der Fließanisotropie für sich allein. Durch Oleat wird die Löslichkeit und Beständigkeit der Seifen erhöht, wie man durch Hinzufügen von Oleat zu Palmitat oder zu Stearat bestätigt finden kann. Reines Stearat und Palmitat ist elektrolytempfindlicher.

Bei Solkonzentrationen oberhalb 0,01 normal verlagern sich die Kurven und ergeben kein eindeutiges Bild. Die Teilchen beeinflussen sich dann gegenseitig zu stark. Trotzdem erkennt man die Zunahme der Doppelbrechung, der Viskosität, der Spinnbarkeit, der Gelbildung und die Abnahme der Trübung. Umgekehrt wird man aus der Lage des isotropen Punktes, seiner Wasserstoffionenkonzentration, auf den Neutralpunkt einer Seife rückschließen können. Alle Anzeichen deuten darauf hin, daß beide identisch sind, zahlenmäßige Beweise müssen noch erbracht werden.

Nach Ekwall und Lindblad bilden sich bei über 0,028 normaler Lösung große Mizellionen, und bei etwa 0,05 normaler Lösung ist die Assoziation beendet[15]).

Die Schmalseite des Seifenmoleküls wird zu rund 20 Å anzunehmen sein, die Röntgenanalyse liefert den etwas kleineren Wert von 19,5 Å, während bei monomolekularen Schichten etwa 20,5 Å gemessen wurden. Die Längsseite wird zu 44 bis 49 Å ange-

[14]) Otero Aenlle u. S. G. Fernandez, Ann. real. soc. espan. fis. y quimic. (B) **44**, 191 (1948) in: Chem. Abstr. **42**, 549 (1948).

[15]) Ekwall u. Lindblad, Kolloid-Z. **94**, 42 (1941).

geben. Damit ist das Seifenmolekül etwa doppelt so lang wie breit[16])[17]). Ein Wassermolekül hat einen Raumbedarf von 29,7 Å.

In der Abbildung 4 sind die Unterschiede der Mizellarstruktur im sauren und alkalischen Gebiet schematisch wiedergegeben. Die Paraffinketten sind als schwarze Vierecke und die Carboxylgruppen der Fettsäuren als helle Halbkreise oder Kreise dargestellt. Wird durch Hinzufügen von Säure die Dissoziation der COOH-Gruppen zurückgedrängt, so bleibt die Hydrathülle, die Lyosphäre der OH-Gruppen klein. Abnehmen der Ladung bewirkt Rückgang der Hydrophilie. Hier überwiegt die van der Waalssche Anziehung der Paraffinketten. Die Paraffinketten der Fettsäuren lagern sich durch homöopolare Nebenvalenz nebeneinander und bilden Lamellen, wie sie das linke Schema zeigt.

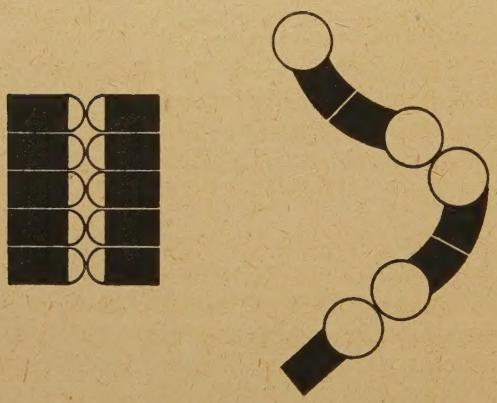


Abb. 4

Wird dagegen durch Hinzufügen von Alkali die Dissoziation der COOH-Gruppen erhöht, so können die Hydroxyle reichlich Wasser binden, sie umgeben sich mit einer großen Hydrathülle. Hier überwiegt die heteropolare Ionenbindung. Das Fettsäuremolekül wird zu einem polaren Gebilde, dessen eines Ende mit der OH-Gruppe hydrophil und dessen anderes Ende mit der CH_3-Gruppe der Paraffinkette hydrophob ist. Diese polaren Moleküle lagern sich hintereinander zu Fäden, Ketten oder langen Fibrillen. Sie bilden dann lyophile Sole mit hoher Viskosität, guter Spinnbarkeit, Gelbildung, Schaumfähigkeit und geringer Trübung.

Seifenlösungen bestehen aus Mizellen, welche sich in Neutralteil und Kolloidion einteilen lassen. Bei Zurückdrängen der Dissoziation durch Säurezusatz entsteht eine neutrale Mizelle der Formel $(P\,Na)_n$, dagegen wird Alkali die Dissoziation in das Kolloidanion $(P)_n^-$ und Na-Ionen ermöglichen oder begünstigen.

Die Vorzeichenumkehr der Strömungsdoppelbrechung kann auf diese Weise erklärt werden. Ein positives Vorzeichen kann durch negative Plättchen oder positive Stäbchen bewirkt werden, ein negatives Vorzeichen durch positive Plättchen oder negative Stäbchen. Nach Ambronn ist es eine verbreitete Eigenschaft gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe, in positiven Nädelchen zu kristallisieren. Die Salze der ungesättigten Fettsäuren haben eine negative Anisotropie bezogen auf die längere Achse der Teilchen[18]). Es kommen demnach sowohl positive wie negative Stäbchen vor. Im festen Stearin und Palmitin — im undissoziierten Zustand — sind negative Stäbchen vorhanden. Daraus kann man schließen, daß im sauren Gebiet negative Stäbchen eine negative Strömungsdoppelbrechung verursachen können. Aber das Vorliegen von Plättchen ist mit Sicherheit nicht auszuschließen, denn Fettsäuren kristallisieren in Plättchen, welche eine langsame optische Umlagerung erfahren.

Daß die länglichen Mizellen in Seifensolen eine Eigendoppelbrechung besitzen, haben Zsigmondy und Bachmann gezeigt[19]). Durch Röntgenaufnahmen wurde das Vorliegen von stäbchenförmigen Mizellen bestätigt[20]).

Viele Anzeichen sprechen für optisch positive Stäbchen in den hydrophilen Seifensolen und positive Plättchen in den hydrophoben Solen. Vermutlich entspricht die schematische Form nicht ganz der wirklichen Gestalt der Seifenmoleküle. Es ist anzunehmen, daß die Hydrathülle nicht scharf an der Paraffinkette abschneidet, sondern sie wird allmählich abnehmen. Damit erhält das Molekül eine birnenförmige Gestalt.

Bereits Zsigmondy und Bachmann haben in Seifensolen ultramikroskopisch auflösbare Teilchen verschiedener Art gefun-

[16]) A. Marcelin, Oberflächenlösungen (Dresden 1933).

[17]) Kiessig in Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch, S. 157 (Leipzig 1944).

[18]) H. Ambronn, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Math. phys. Kl. 1893. — H. Ambronn-Frey, Das Polarisationsmikroskop, S. 172 (Leipzig 1936). — W. J. Schmidt, Bausteine des Tierkörpers, S. 475.

[19] Zsigmondy u. Bachmann, Kolloid-Z. 11, 145 (1912).

[20]) Kiessig, l. c.

den[21]). Stäbchenförmige Teilchen stellen sich in die Strömungsrichtung und blättchenförmige senkrecht hierzu, wie Ambronn beschreibt. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Blättchen nicht deformierbar sind, was bei ihrer geringen Dicke nicht ohne weiteres anzunehmen ist. Die Blättchen werden sich etwas zusammenfalten.

Die elektrostatische Kraftwirkung der freien Ladung der Carboxylgruppe kann durch das ganze Molekül hindurch wirken, wie Ebert[22]), Schwarzenbach[23]) und Kirkwood und Westheimer[24]) gefunden haben.

Im Polarisationsmikroskop findet man in gealterten Solen positiv doppelbrechende, stäbchenförmige Kristallite — immer bezogen auf die längere Achse. Diese Kristallite sind klein und einzeln, oder sie sind zu mehreren radiär zu Sphäriten geordnet, oder sie kommen in großer Anzahl parallel zu Polyonen vereinigt vor. Die Länge der Stäbchen nimmt mit steigender Viskosität, Gelbildung, Schaumfähigkeit und Spinnbarkeit des Soles zu. Ihre Dicke bleibt unverändert.

Außerdem findet man negative Plättchen von geringer Dicke und zuweilen regelmäßigen, scharfen, gut ausgebildeten Kanten. Beide Arten von Mizellen kommen nebeneinander und auch in reinem Palmitat und Stearat vor.

Ganz allgemein ist bei lyophilen Kolloiden ein Gleichgewicht zwischen Ionen, Molekülen und Mizellen vorhanden — nicht nur bei den Seifen, welche ein leicht zugängliches Material für diese Untersuchungen darstellen. So berichtet Carpeni[25]) über eine Untersuchung bei den Säuren vom Molybdän, Bor und Germanium mit ähnlichem Verhalten.

Gutfreund fand das Molekulargewicht des Insulins abhängig von der Wasserstoffionenkonzentration, der Konzentration und der Temperatur. Das maximale Mizellgewicht beträgt 47—48000 bei einem p_H-Wert zwischen 4,0 und 7,5. Oberhalb und unterhalb dieser Grenzen nimmt das Mizellgewicht auf 12000 ab[26]).

Die Untersuchungen von Scheibe[27]) und Mitarbeitern beweisen an den Pseudoisocyaninen diese Abhängigkeit der Mizellgröße von den genannten Faktoren in ausführlicher Weise.

Die Mizellen des Myosins ändern ihre Größe — sie sind 1—5 μ lang — beim Hinzufügen anderer Stoffe zum Sol. Die Doppelbrechung nimmt hier aber irreversibel ab und gleichzeitig damit die Viskosität der Sole[28]). Harnstoff und Guanidiniumsalze wie das Jodid sind besonders wirksam.

Nach Greenstein und Jenrette ist beim Thymonucleat das gleiche zu beobachten.

Zusammenfassung

Zusammengefaßt hat sich ergeben: Seifensole zeigen eine Vorzeichenumkehr der Strömungsdoppelbrechung. Diese Umkehr ist reversibel. Das Vorzeichen der Doppelbrechung beim Strömen hängt ab von der Konzentration der Wasserstoffionen im Dispersionsmittel. Durch H-Ionen wird die Dissoziation der COOH-Gruppe der Fettsäuren zurückgedrängt, dagegen durch OH-Ionen gefördert. Bei starker Dissoziation und hoher Ladung der COOH-Gruppe überwiegt die heteropolare Ionenbindung — die Seifenmoleküle ordnen sich hintereinander an (Stäbchen). Bei geringer Dissoziation der COOH-Gruppe überwiegt die homöopolare Nebenvalenzbindung der Paraffinketten — und die Fettsäuremoleküle ordnen sich nebeneinander an (Plättchen).

Die verschiedenartigen Mizellen haben ein verschiedenes optisches Verhalten. Im Inversionspunkt ist das Sol isotrop. Dieser Punkt ist wahrscheinlich der Neutralpunkt der Seifen. Die Inversion ist eine Zeitreaktion.

Die Änderung des mizellaren Aufbaus der Seife wie auch von Palmitat und Stearat gibt sich gleichzeitig in einer Änderung der Viskosität, der Trübung, der Spinnbarkeit, der Häutchenbildung, der Gelbildung und dem Schaumvermögen zu erkennen.

---

[21]) Zsigmondy u. Bachmann l.c.
[22]) L. Ebert, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 175 (1925).
[23]) G. Schwarzenbach, Helv. chim. act. **15**, 1468 (1932) u. **16**, 522 (1933).
[24]) Kirkwood u. Westheimer, J. chem. Phys. **6**, 506 (1938).
[25]) G. Carpeni, C. R. **226**, 807 (1948).
[26]) H. Gutfreund, Biochem. J. **42**, 544 (1948).
[27]) G. Scheibe, Z. Elektrochemie **52**, 283 (1948).
[28]) J. T. Edsall in Advances in Colloid Chemistry, Bd. 1, S. 321 (New York 1942).

Aus dem Forschungslaboratorium der Deutschen Acetat Kunstseiden A. G. „Rhodiaseta" Freiburg i. Br.

Die Veränderung von Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad bei Kunstfasern durch Bestrahlung und der Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem molekularen Feinbau, insbesondere bei Zellulose (derivaten)

Von Arnulf Sippel

(Eingegangen am 2. Dezember 1948)

Die Reißfestigkeit bzw. Zerreißfestigkeit wird häufig von den Physikern als eine Größe bezeichnet, „die sich physikalisch nicht eindeutig beschreiben läßt"[1]). Sie wird daher zugunsten anderer physikalischer Konstanten, besonders solcher optischer und elektrischer Natur, etwas stiefmütterlich behandelt, was insofern zu bedauern ist, als gerade die Reißfestigkeit für praktische und technische Zwecke eine der wichtigsten Größen ist. Im folgenden wird gezeigt werden, daß man unter gewissen Voraussetzungen die Reißfestigkeit, so zusammengesetzter Natur sie auch sein mag, zur Lösung von Fragen des molekularen Feinbaus der Stoffe heranziehen kann, aus denen Fasern und andere hochfeste Gebilde bestehen.

Die wesentlichsten Aussagen über die Feinstruktur von Kunstfasern hat man bisher mittels Röntgenaufnahmen und mittels des Elektronenmikroskops gewinnen können. Diese Befunde zusammen mit den Ergebnissen der makromolekularen Chemie legen uns nahe, uns vorzustellen, daß die Zellulosemoleküle in den Kunstfasern großenteils durch Nebenvalenzen (Wasserstoffbrücken) zu Kristalliten verbunden sind, über deren Bereich aber mehr oder weniger große Teile der einzelnen Moleküle hinausragen (nach Art der sog. Fransenmizellen), wobei es häufig vorkommt, daß ein Molekül am Aufbau zweier Kristallite (Mizellen) gleichzeitig teilnimmt. Durch Berücksichtigung der Untergrundschwärzung von Röntgenaufnahmen läßt sich der Anteil nicht kristalliner Zellulose zu 60% ermitteln; dieser Betrag soll nicht wesentlich von der Herstellungsart der Faser abhängen.

Für das Problem der Reißfestigkeit bedeuten diese Erkenntnisse folgendes:

Die Reißfestigkeit kommt z. T. dadurch zustande, daß Nebenvalenzen beansprucht werden — dies wird offenbar innerhalb der Kristallite der Fall sein —, z. T. dadurch, daß Hauptvalenzen beansprucht werden — dies wird an den Stellen der Faser der Fall sein, wo einzelne (Makro-)Moleküle[2]), die gleichzeitig zwei Kristalliten angehören, diese zusammenhalten. Wir bezeichnen solche Makromoleküle im folgenden kurz als „Brückenmoleküle". Besser sprechen wir von „Kristallitbrücken", da die in den Kristalliten haftenden Enden der Brückenmoleküle den Kristalliten, nicht aber der Brücke zuzurechnen sind. Werden die Nebenvalenzen beansprucht, so kommt es u. U. zu einem Aneinander-Vorbeigleiten der im Kristallit parallelliegenden Moleküle, also einer plastischen Verformung (entsprechend dem plastischen Anteil der Bruchdehnung). Werden die Hauptvalenzen beansprucht, also die einzelnen Molekülketten, so kommt es vor dem Bruch zu einer elastischen Verformung. Beide Vorgänge werden nebeneinander herlaufen. Um beide zahlenmäßig zu trennen, stand uns bis heute nur die Analyse der Bruchdehnung zur Verfügung, welche indes je nach der Geschwindigkeit des Dehnungsvorgangs zu verschiedenen Ergebnissen führt.

Wir wollen aber möglichst klar die Frage beantwortet wissen: welcher Bruchteil der Zellulose bzw. des betreffenden Zellulosederivats liegt in Form von Kristallitbrücken vor?

Der Verfasser ist der Meinung, daß uns die Prüfung der Veränderungen, denen die Reißfestigkeit bei Bestrahlung unterliegt, bei der Beantwortung dieser Frage dienlich ist.

Läßt man (ultraviolettes) Licht auf eine Faser oder einen Film, die aus dem betreffenden Kunststoff hergestellt sind, einwirken, so wird das durchschnittliche Molekulargewicht erniedrigt, es findet also eine Spaltung der Hauptvalenzketten statt.

Wir haben dabei eine Beziehung zu erwarten von der Form

$$\frac{dN}{dt} = C_1 \cdot N, \tag{1}$$

[1]) Siehe Würstlin, Kolloid-Z. **110**, 73 (1948).

[2]) Dies wird u. U. auch dann der Fall sein, wenn es sich nicht um ein einzelnes Molekül, sondern um eine geringe Anzahl solcher handelt, die durch Nebenvalenzen miteinander verbunden sind. Wir werden aber, etwas schematisierend, im folgenden immer nur von „einzelnen Molekülen" reden.

derart, daß die Trefferwahrscheinlichkeit der Photonen proportional ist der Zahl der zur Zeit t noch vorhandenen Bindungen N im cm^3 zwischen den Grundmolekülen (Bausteinen) der Makromoleküle. Nicht alle irgendwie gelösten Bindungen werden eine Änderung der Reißfestigkeit der Faser bewirken; befindet sich die Bindung im Innern eines Kristallits, so wird praktisch an den Nebenvalenzen nichts geändert werden, also praktisch auch nichts an der Reißfestigkeit der Faser. Handelt es sich aber um eine Bindung in einem Brückenmolekül, so wird die Reißfestigkeit durch ein Abreißen dieses Moleküls vermindert werden um einen Betrag, der einer Hauptvalenz entspricht. Während also die Zahl aller Bindungen N, die überhaupt zerstört werden können, außerordentlich groß ist (wie wir oben gesehen haben), wird die Zahl n der Bindungen (im cm^3), deren Auflösung zur Verminderung der Reißfestigkeit führt, ganz wesentlich kleiner sein; wir werden aber wiederum schreiben müssen:

$$\frac{dn}{dt} = C_2 \cdot n, \qquad (2)$$

wo n die Reißfestigkeit und C_2 wieder eine Konstante bedeutet. Wir wollen annehmen, daß die Zahl der Bindungen, deren Zerstörung für die Festigkeit von Bedeutung ist, m mal kleiner ist als die Zahl aller überhaupt vorhandenen Bindungen, daß also $N = n\,m$ ist. Die Größe von m ist der eigentliche Inhalt unserer oben gestellten Frage nach dem Bruchteil der Zellulose, die in Form von Kristallitbrücken vorliegt.

Man wird nämlich anzunehmen haben, daß $\frac{100}{m}$ % des betreffenden hochmolekularen Stoffes in Form von Kristallitbrücken vorliegen.

Wir legen nun den folgenden Berechnungen die spezielle Annahme zugrunde, daß die für die Reißfestigkeit wichtigen Hauptvalenzbindungen identisch sind mit den lichtempfindlichen Bindungen. Es liegt ja nahe anzunehmen, daß die Bindungen in den Brücken-Makromolekülen von den Gefügespannungen am meisten betroffen sind, die durch die übliche Streckung bei der Herstellung der Fasern oder Filme hervorgerufen werden, und daß also die genannten Bindungen sozusagen schon „aktiviert" sind. Es liegt auch die Vorstellung nahe, daß die Brückenmoleküle wegen des Fehlens von Nebenvalenzbindungen zu den Nachbarmolekülen nicht imstande sind, das angekommene energiereiche Photon weiter zu leiten bzw. zu verteilen und daher durch die aufgenommene Energie zerrissen werden.

Wir gehen also von der Annahme aus, daß jeder Photonentreffer gleichzeitig den (Durchschnitts-)Polymerisationsgrad und die Reißfestigkeit vermindert.

Es handelt sich nun darum, die Konstanten unserer Reaktionsgleichungen sehr sorgfältig festzulegen.

Außer den bereits in unsere Betrachtungen eingeführten Größen bedienen wir uns noch folgender:

M ist das Gewicht eines Grundmoleküls (Bausteins des Makromoleküls) und zwar eines einzelnen Moleküls,
z die Zahl der Makromoleküle im cm^3,
P der Durchschnitts-Polymerisationsgrad der Makromoleküle,
ρ die Dichte in gr pro cm^3,
L die Loschmidtsche Zahl,
m_0, n_0, z_0 etc. bezeichnen die Größen m, n, z etc. zur Zeit $t = 0$.

Es ist zweckmäßig die Reaktionsgleichungen in Form von Wahrscheinlichkeitsausdrücken zu schreiben, weil wir auf diese Weise den Zusammenhang der einzelnen Konstanten miteinander festhalten können.

Es sei a die Anzahl Photonen, die in der Zeiteinheit senkrecht auf die Flächeneinheit des betr. Films auffallend lichtempfindliche Bindungen treffen, a sei also die Anzahl Bindungen, die am Anfang der Bestrahlung in der Zeiteinheit gelöst werden und ist eine Konstante, sofern die Bestrahlungsdichte konstant ist.

Es handle sich um einen Film von der Dicke einer Molekülschicht, bestehend aus Makromolekülen, wobei sich im cm^2 n_0 Bindungen befinden, die für die Reißfestigkeit wichtig sind. Nach der Zeit t ist nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung nur noch der Bruchteil $\frac{F}{F_0}$ der Reißfestigkeit vorhanden, was durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\left(\frac{n_0 - a}{n_0}\right)^t = \frac{F}{F_0} = \frac{n}{n_0} \qquad (3a)^3)$$

$$t \ln\left(1 - \frac{a}{n_0}\right) = \ln \frac{F}{F_0}$$

[3]) Diese Gleichung bedeutet, daß nach t-maligem Auftreffen der Photonen

$$\left(\frac{n_0 - a}{n_0}\right)^t$$

die Wahrscheinlichkeit dafür darstellt, daß nur noch n von ursprünglich n_0 Bindungen vorhanden sind. Da es sich um eine ungeheure Zahl von Molekülen handelt, ist die Wahrscheinlichkeit gleich dem tatsächlich nach der Zeit t erreichten Verhältnis zu setzen.

Da $1 \gg \frac{a}{n_0}$, so bekommen wir:

$$t = -\frac{n_0}{a} \ln \frac{F}{F_0} \tag{3b}$$

Diese Gleichung (3b) besagt dasselbe wie die integrierte Gleichung (2), wir haben aber jetzt die Konstante festgelegt.

Eine ähnliche Gleichung wie für F_0 gilt offenbar für die Gesamtzahl aller Bindungen $N = mn$

$$\left(\frac{m_0 n_0 - a}{m_0 n_0}\right)^t = \frac{mn}{m_0 n_0} \tag{4}$$

$$t \ln \left(1 - \frac{a}{m_0 n_0}\right) = \ln \frac{mn}{m_0 n_0};$$

da $1 \gg \frac{a}{m_0 n_0}$, so wird:

$$t = -\frac{m_0 n_0}{a} \ln \frac{mn}{m_0 n_0} \tag{5}$$

Gleichung (5) entspricht offenbar einer integrierten Gleichung (1), jedoch nur im formalen Aufbau, nicht dem Inhalt nach, da die vorhandenen Beziehungen mittels einer Gleichung von der Art der Gleichung (1) nicht ausreichend erfaßt werden.

Durch Kombination der Gleichung (3b) mit der Gleichung (5) erhalten wir

$$m_0 = \frac{\ln \frac{F}{F_0}}{\ln \frac{mn}{m_0 n_0}} \tag{6}$$

Man ersieht aus dem Ergebnis der Kombination der beiden Gleichungen, daß die Lichtintensität in den einzelnen Schichten, die wir als Funktion der angewendeten Bestrahlungsintensität, der Extinktion und der Schichtdicke noch in die Gleichungen (3b) und (5) als Faktor hätten einführen können, wieder entfallen wäre, so daß wir sie überhaupt nicht zu berücksichtigen brauchen.

Nun ist offenbar:

$$m\,n = (P-1)z,$$
$$m_0 n_0 = (P-1)z_0,$$

ferner:

$$Pz = P_0 z_0$$

außerdem ist offenbar:

$$P_0 z_0 M = \rho, \quad z_0 = \frac{\rho}{M P_0}$$

und

$$Pz M = \rho, \quad z = \frac{\rho}{M P}$$

Diese Gleichungen besagen in Worten folgendes:

1. Die Zahl der chemischen Bindungen zwischen den Grundmolekülen ist um eins kleiner als der Polymerisationsgrad.
2. Die Summe der Grundmoleküle im cm^3 multipliziert mit dem Molekulargewicht ergibt die Dichte.
3. Das Produkt aus Durchschnitts-Polymerisationsgrad und Molekülzahl bleibt beim photochemischen Abbau konstant.

Somit muß sein:

$$\frac{mn}{m_0 n_0} = \frac{(P-1)z}{(P_0-1)z_0} = \frac{P_0 z_0 - z}{P_0 z_0 - z_0} = \frac{\frac{\rho}{M} - z}{\frac{\rho}{M} - z_0} = \frac{1 - \frac{1}{P}}{1 - \frac{1}{P_0}}$$

Daher geht Gleichung (6) über in:

$$m_0 = \frac{\ln \frac{F}{F_0}}{\ln \frac{1 - \frac{1}{P}}{1 - \frac{1}{P_0}}} \tag{7}$$

und diese Gleichung geht, da

$$1 \gg \frac{1}{P} \text{ und } 1 \gg \frac{1}{P_0} \text{ ist,}$$

über in[4]):

$$m_0 = \frac{\ln \frac{F_0}{F}}{\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0}} \tag{8}$$

Setzen wir $P_0 = \infty$, so erhalten wir

$$m_0 = P \ln \frac{F\infty}{F}, \tag{9}$$

wobei $F\infty$ die zum Polymerisationsgrad $P = \infty$ gehörige endliche Reißfestigkeit ist.

Trägt man F über P auf, so erhält man eine S-förmige Kurve, die sich für sehr großes P dem Grenzwert $F\infty$ nähert. Für $P = 0$ wird auch $\frac{dF}{dP} = 0$. Die Kurve hat einen Wendepunkt, bei welchem P und F interessante Werte annehmen.

Wir ermitteln diese, unter Benutzung der Gleichung (8) bzw. (9) indem wir setzen:

$$\frac{d^2F}{dP^2} = 0, \text{ woraus folgt: } m_0 = 2P_w.$$

wenn wir mit P_w den Polymerisationsgrad beim Wendepunkt der Kurve bezeichnen. Man kann also die Gleichung (9) auch folgendermaßen schreiben:

---

[4]) Aus (8) folgt, daß man (1) wegen der Größe von N auch hätte schreiben dürfen: $\frac{dN}{dt} = C_1$,

$$2\frac{P_w}{P} = \ln\frac{F\infty}{F} \qquad (10)$$

Es folgt daraus, daß F_w, die Reißfestigkeit beim Wendepunkt der Kurve, in folgender Beziehung zu $F\infty$ steht:

$$F_w = \frac{F\infty}{e^2} = 0{,}135\,F\infty$$

Würde man zur Ermittlung der zum Wendepunkt gehörigen Wertepaare statt von Gleichung (8) bzw. (9) von der exakten Gleichung (7) ausgegangen sein, so würde man folgenden Ausdruck erhalten haben:

$$F_w = F\infty\left(1-\frac{1}{P_w}\right)^{2P_w-1},$$

was für $P_w = 100$ übergeht in:

$$F_w = 0{,}1324\,F\infty$$

für $P_w = 2$ aber in:

$$F_w = 0{,}125\,F\infty$$

Hieraus ergibt sich klar die Berechtigung unserer Vereinfachungen.

Anstelle der Beziehung: $m_0 = 2P_w$ würde man etwas genauer erhalten haben:

$$m_0 = 2P_w - 1$$

Es darf angenommen werden, daß Gleichung (9) bzw. (10) nicht nur im Fall des photochemischen Abbaus der Hochpolymeren, sondern ganz allgemein (aber mit anderen Werten der Konstanten) den Zusammenhang zwischen F und P darstellt, wobei man sich zweckmäßig der folgenden beiden Formen der Gleichung bedienen wird:

$$F = F\infty \cdot e^{-\frac{m_0}{P}} \qquad (11)$$

und

$$P = \frac{m_0}{\ln\frac{F\infty}{F}} \qquad (12)$$

Schreibt man die Gleichung in der Form:

$$\ln F = \ln F\infty - \frac{m_0}{P},$$

so springt ihre formale Ähnlichkeit mit der bekannten Gleichung:

$$\ln\varphi = k_1 - \frac{k_2}{T}$$

in die Augen, die den Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck φ und der absoluten Temperatur T darstellt.

In Analogie zu den Verhältnissen bei den realen Gasen könnte man also, wenn es sich um den Zusammenhang zwischen F und P bei Herstellung aus Rohstoffen verschiedenen P-Wertes handelt, P_w als „kritischen" Polymerisationsgrad bezeichnen, dessen Bedeutung darin liegen dürfte, daß unterhalb dieses Polymerisationsgrades in einer Faser, einem Film oder dgl. keine meßbare Reißfestigkeit zustande kommt; es dürfte sich also bei P_w um denjenigen Polymerisationsgrad handeln, von dem ab gewährleistet ist, daß jedes Molekül mit wenigstens zwei Nachbarn dauernd in Nebenvalenz-Bindung sich befindet, was eine Folge der durch das erhöhte Molgewicht verringerten Geschwindigkeit der Temperaturbewegung sein dürfte.

Auf jeden Fall werden m_0, P_w und $F\infty$ auch bei vorgegebenem P-Wert je nach den Herstellungsverfahren des betreffenden Gebildes verschiedene Werte annehmen, sodaß man das Herstellungsverfahren durch die Größen m_0 bzw. P_w und $F\infty$ wird charakterisieren können. Die Bestimmung von m_0 erfolgt aber normalerweise durch Senkung von P mittels Bestrahlung und durch Benutzung der Gleichung (8). Experimentell ist also die Bestimmung von m_0 außerordentlich einfach.

Einen unteren Grenzwert der Konstanten m_0 wird man dagegen erhalten, wenn man zwei Wertepaare F, P benutzt, welche zum Beispiel durch das gleiche Spinnverfahren beziehungsweise Gießverfahren (bei Filmen) aus Rohstoff verschiedenen Polymerisationsgrades hergestellt worden sind. Jedoch wird man auf diese Weise weniger genaue Konstanten erhalten, da es nahezu ausgeschlossen ist, Fasern verschiedenen Polymerisationsgrades unter streng gleichen Bedingungen herzustellen.

Man muß sich darüber klar sein, daß m_0 nicht gleich dem jeweiligen $m = \frac{N}{n}$ ist, also nicht gleich dem m-Wert, der dem zur Zeit t bestehenden P-Wert entspricht. Vielmehr ergibt sich aus der Gleichung

$$m_0 = 2P_w$$

daß m_0 einen von P unabhängigen Wert darstellt, nämlich denjenigen, der beim Werte $P = P_0$ tatsächlich existiert.

Um die Größe des jeweiligen Wertes m zu erfahren, machen wir in der Gleichung (6) mittels der Gleichung (3a) die Substitution:

$$\frac{n}{n_0} = \frac{F}{F_0}$$

und erhalten:

$$m_0 = \frac{\ln\frac{F}{F_0}}{\ln\frac{m}{m_0} + \ln\frac{F}{F_0}}$$

Hieraus folgt:

$$m = m_0 \cdot \left(\frac{F_0}{F}\right)^{1-\frac{1}{m_0}} = m_0\, e^{(m_0-1)\left(\frac{1}{P}-\frac{1}{P_0}\right)}$$

Dies bedeutet, daß mit wachsendem t der Wert von m zunimmt, da ja F abnimmt. Dementsprechend nimmt der Bruchteil der Kristallitbrücken, wie zu erwarten, mit wachsendem t ab.

Wenn auch genaue Bestimmungen des Wertes m_0 heute noch nicht vorliegen[5]), so läßt sich der Wert dieser Größe doch jetzt schon recht wohl abschätzen und zwar mit Hilfe der Beziehung:

$$m_0 = 2 P_w ,$$

angewendet auf den Fall der Herstellung von Fasern aus Rohstoff verschiedenen Polymerisationsgrades.

Es ist ja dann P_w nichts anderes als der Mindestpolymerisationsgrad, mit dem sich eine Faser überhaupt herstellen läßt, und diese Größe ist schon recht gut bekannt. Sie beträgt etwa 10^2 bei Fasern auf Zellulosebasis. Demzufolge beträgt m_0 etwa $2 \cdot 10^2$ und der obere Grenzwert für den Prozentsatz Q der Kristallitbrücken ist dann für Zellulose (derivate) etwa:

$$Q = \frac{100}{m_0} = 0{,}5\,\%$$

Dieser Wert ist recht plausibel; theoretisch sollte nämlich nach Mark[6]) die Reißfestigkeit der Kunstfasern etwa 800 kg mm^{-2} betragen, falls die Festigkeit ausschließlich durch Beanspruchung der Hauptvalenzketten zustandekommt. Tatsächlich bewegt sich aber die Reißfestigkeit der Zellulosefasern etwa zwischen 20 und 40 kg mm^{-2}. Besteht aber nun höchstens 0,5% der Zellulose aus den die Festigkeit tragenden Einzelmolekülketten (Kristallitbrücken), so berechnet sich hieraus ein auf Hauptvalenzen beruhender Anteil der Reißfestigkeit von 0,005.800 kg mm^{-2} oder 4 kg mm^{-2}; das sind also maximal 10—20% der gesamten Reißfestigkeit. Dies deckt sich aber mit der Tatsache, daß auch nur ein Bruchteil der gesamten Dehnung elastische Dehnung ist, wie wir ja eingangs schon auseinander gesetzt haben. Wir waren ja davon ausgegangen, daß nur der elastische Anteil der Bruchdehnung von den Brückenmolekülen bestritten wird.

[5]) Das experimentelle Material möge einer späteren Mitteilung vorbehalten bleiben.

[6]) Mark, Physik und Chemie der Zellulose, S. 61 u. 62 (Berlin 1932).

Zusammenfassung

Für Gebilde aus Makromolekülen wird der mathematische Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad abgeleitet.

Es wird die Hypothese aufgestellt, daß eine in dieser Formel vorkommende Konstante den Bruchteil derjenigen Hauptvalenz-Bindungen zwischen den Grundmolekülen charakterisiert, welcher für die Reißfestigkeit sowie für die Lichtempfindlichkeit bedeutungsvoll ist, und es wird angenommen, daß die Konstante umgekehrt proportional dem Prozentsatz ist, zu welchem der makromolekulare Stoff in Form einzelner Molekülketten vorliegt, welche zwei Kristallite miteinander verbinden. Diese werden als „Kristallitbrükken" bezeichnet.

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Apparatelle Methodik zur Bestimmung von Dehnungs-Spannungs-Diagrammen an Einzelfasern unter extremen Bedingungen.*

Von F. Horst Müller

Mit 15 Abbildungen

(Eingegangen am 25. März 1949)

Einen wichtigen Einblick in das mechanische Verhalten von textilen Fasern gibt die Untersuchung von Dehnungs-Spannungsdiagrammen. Die Firma Schopper, Leipzig hat unter dem Namen „Feinfaserprüfer" ein Gerät entwickelt, das in der Textiltechnik Eingang gefunden hat. Die uns vorschwebende Aufgabe war jedoch, Einzelfasern auch unter extremsten Bedingungen hinsichtlich Verformung und Temperatur zu erfassen, so daß es für diese Zwecke notwendig wurde, im Laboratorium ein Gerät selbst zu bauen. Da dieses zunächst noch nicht für allgemeine Serienuntersuchungen Verwendung finden sollte, konnte man eine etwas kompliziertere Auswertungsmethodik gegenüber dem automatisch registrierenden Schopperschen Gerät in Kauf nehmen.

In den folgenden Zeilen sollen das Gerät und einige damit gewonnene Resultate beschrieben werden. Die Wiedergabe der später mit diesem Gerät durchgeführten Untersuchungsreihen und deren Diskussion bleibt einer Reihe von weiteren kurzen Aufsätzen vorbehalten.

*) Mechanische Messungen an Fasern I.

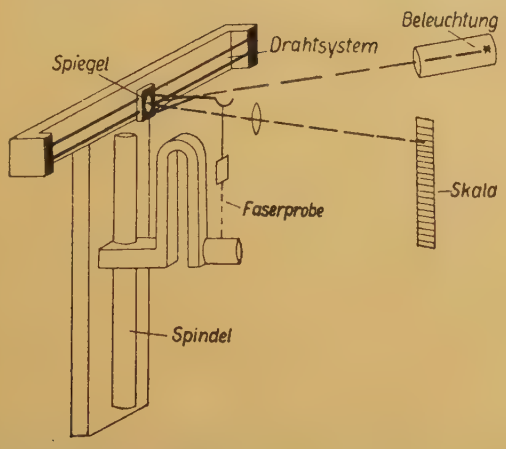


Abb. 1 Skizze der Dehnungsapparatur mit besonderer Heraushebung des Systems von zwei parallelgespannten Stahldrähten und der Anordnung der optischen Ablesung.

Als Meßprinzip wurde im wesentlichen das von Steinberger[1]) beschriebene gewählt. Es ist in Abb. 1 erläutert. Ein System von zwei parallel gespannten Stahldrähten trägt einen Hebelarm, an dem mit Hilfe einer Einspannklemme die Probefaser befestigt ist. Das andere Ende der Faser endet in einer Einspannbacke, die auf einem Schwalbenschwanzschlitten angeschraubt wurde, der sich mit einer Spindel auf- und abwärts bewegen kann. Die Stellung des Schlittens läßt sich auf hundertstel Millimeter mit Hilfe eines Nonius ablesen. Die Bewegung der Spindel erfolgt entweder von Hand nach einem gegebenen Rhythmus oder stetig mit Hilfe eines Motors über entsprechende Vorgelege. Auf diese Art ist es möglich, mit Vorschubgeschwindigkeiten zu arbeiten, die extrem langsam und dabei absolut kontinuierlich verlaufen. Die auftretende Spannung tordiert das Stahldrahtsystem, dessen Drehung mit Hilfe einer einfachen Lichtzeigeranordnung auf einer Skala abgelesen werden kann.

Die jeweilige Zugkraft, die an der Probe wirkt, ergibt sich einfach aus dem Ausschlag des Lichtzeigers. Innerhalb des verwendeten Bereiches ist dieser Ausschlag praktisch proportional zu der wirkenden Kraft.[2]) Mißt man die Dicke der Einzelfaser durch die Wägung einer Faser von bekannter Länge — die Wägung wurde durchgeführt mit Hilfe einer ebenfalls auf dem Torsionsprinzip beruhenden Feinfaserwaage von Bartsch und Quilitz[3]), Berlin — so kann man bei als bekannt angenommenem spezifischem Gewicht den Querschnitt errechnen und auf diese Weise aus dem an der Dehnungsapparatur abgelesenen Wert für die Zugkraft die Spannung (= Zugkraft/cm²) ermitteln. Das an der Dehnungsapparatur verwendete System läßt sich leicht durch Anhängen passender Gewichte in dyn bzw. g eichen.

Die zu einem bestimmten Spannungswert zugehörige Verformung wurde dadurch festgestellt, daß man den Ausschlag des Systems mit einer (dehnbaren) Faserprobe jeweils vergleicht mit den Ausschlägen, die man bei Ersatz der Faser durch eine undehnbare Probe z. B. einen entsprechend dünnen, doch bei den auftretenden geringen Kräften weder merklich elastisch noch plastisch verformbaren Draht feststellt. Es genügt, wenn diese Eichmessung vor Beginn einer Untersuchungsreihe und am Schluß einer solchen ausgeführt wird.

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme werden also erhalten durch eine Auftragung der jeweils gemessenen Spannungswerte gegen die Differenz der Lichtzeigerablesungen bei eingespannter Probe und eingespanntem Draht. Die Umrechnung der Dehnungswerte in absolute Längeneinheiten ergibt sich durch Eichung der Skalenablesung bei einer Verschiebung der Spindel z. B. um 1 mm und bei eingespanntem Drähtchen anstelle der Faser. Die Spindelverschiebung selbst ist auf hundertstel mm feststellbar.

Das System war genügend empfindlich, um bei den kleinen auftretenden Kräften ausreichend große Ausschläge des Lichtzeigers zu geben. Auch die Verlängerungen der Proben ließen sich mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, selbst bei kleineren Werten bei Beginn der Verformung. Als Einspannlänge wurde im allgemeinen eine Länge von 20 mm gewählt, doch war es leicht möglich, auch diese Größe in weiten

[1]) R. L. Steinberger, Physics 5, 53 (1934).

[2]) Ein so gebautes Rückstellsystem wie das oben beschriebene liefert in weitem Bereiche völlige Proportionalität. Dies und die Tatsache, daß auch die geringen Kräfte, mit denen man bei Untersuchungen an Einzelfasern rechnen muß, gut meßbare Ausschläge liefern, waren die Hauptgründe für seine Verwendung. Hinzu kommt als weiterer Vorteil, daß die Führung des Lichtzeigers keine seitliche Instabilität zeigt, wie sie z. B. leicht bei den bei anderen Versuchen (vergleiche die demnächst folgende Veröffentlichung über Biegediagramme an Einzelfasern in dieser Zeitschrift) verwendeten Spiralfedern auftritt. Bei sehr großen Ausschlägen muß man allerdings mit einer Verzerrung des Maßstabes rechnen, sofern man nicht eine gebogene Skala verwendet, dann nämlich, wenn bei größeren Ausschlägen die Entfernung Spiegel-Skala zunimmt. Diese Dinge sind jedoch alle von Galvanometern mit Spiegelablesung her bekannte Erscheinungen und leicht zu vermeiden.

[3]) Der Meßbereich ging von 0 bis 0,1 mg mit einer Ablesegenauigkeit von 0,0005 mg.

Grenzen zu variieren. Der Ersatz des parallelen Stahldrahtsystemes z. B. durch eine geeignete Stahlfeder erlaubte im übrigen ohne weiteres die Verwendung der Apparatur zu Messungen an dickeren Proben. Besonders für die Bestimmung des Elastizitätsmoduls von Folienstreifen und Weichgummibändern ließ sich die Apparatur bei einfacher Auswechslung des Meßsystems sofort verwenden (Abb. 2).

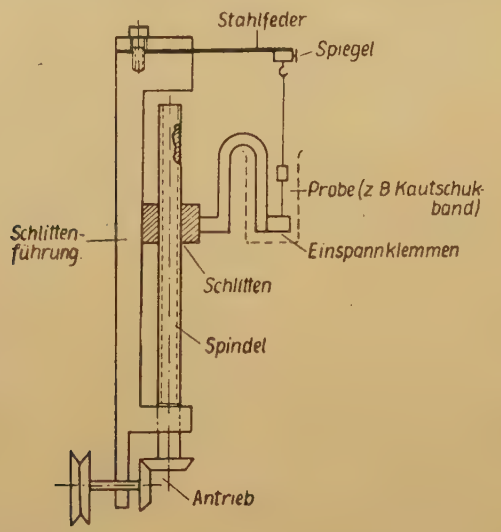


Abb. 2 Seitenriß des Meßsystems, eingerichtet für Messungen an Gummiproben und Folienstreifen.

Besondere Sorgfalt muß bei der Herstellung der Klemmbacken für die Feinfasern aufgewendet werden. Es kommt hierbei darauf an, daß die Klemmung der Faser an der Stelle stattfindet, an der die Probe aus der Klemme heraus kommt, weil man sonst die Einspannlänge nicht exakt definieren kann. Außerdem muß die untere Einspannung so eingerichtet werden, daß man die Fasern konstanten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen unterwerfen kann, wobei vor allem die Temperaturbedingungen in weiten Grenzen variierbar sein sollen (Abb. 3). Dies wurde durch eine U-förmige Ausbildung der am unteren Schlitten befestigten Einspannklemme erreicht. Das Einbringen der Probe ist sehr einfach. Man kann die zu untersuchende Einzelfaser zunächst in die ausgehängte obere Klemme einseitig einspannen, nach dem Einhängen mit einem Vorspanngewicht in Gestalt einer kleinen Zwinge von Schopper strecken, nach Einstellung der Spindel auf gegebene Einspannlänge in die untere Einspannbacke einschieben und durch Anziehen der Backe in letzterer festklemmen. Nach Wegnahme der Vorspannklemme und Darüberschieben des Temperierungsmantels ist die Anordnung meßbereit.

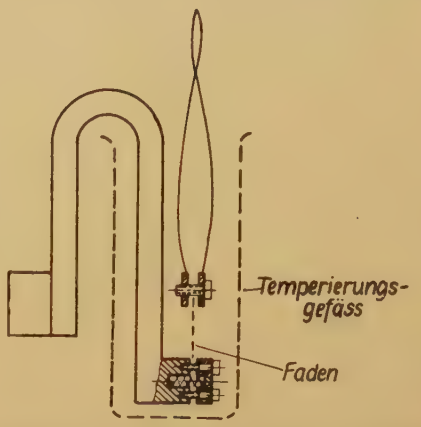


Abb. 3 Konstruktion der Einspannklemmen und Andeutung der Temperierung.

Die mit diesem sehr einfachen, doch handlichen Gerät vorhandenen Möglichkeiten gehen am besten aus der Beschreibung einiger der gewonnenen Resultate hervor. Das Diagramm 1 (Abb. 4) zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurve für eine Lanusa- und eine ägyptische Baumwollprobe.[4]) Die erreichten maximalen Dehnungswerte entsprechen den in der Literatur bekannten Werten.[5]) Auch die Form der Kurven ist so, wie man sie erwartet.[6]) Man kann aus ihnen sofort die Werte für die maximale Dehnung und die Reißfestigkeit entnehmen, falls die Eichungswerte bekannt sind, das heißt: die Kurven umgerechnet sind.

Das Diagramm 2 (Abb. 5) soll die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zeigen. Es stellt die Messung an 5 verschiedenen PC-Faser-

[4]) Abszisse und Ordinate in der dieser Arbeit beigegebenen Diagrammen wurden einfach als Ablesungen des Lichtzeigers eingetragen. Die Umrechnung in Zugspannung (g/cm²) und prozentuale Dehnung erfolgte erst bei den späteren Diagrammen.

[5]) Hierbei ist zu berücksichtigen, daß diese Werte von der Geschwindigkeit bei der Durchführung des Zerreißungsvorganges abhängen können, und daß die normale textiltechnologische Prüfbedingung lautet, es solle mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 800 mm/min gearbeitet werden, bzw. der gesamte Vorgang bis zum Riß solle in etwa 10 sec beendet sein. Die hier angewendeten Geschwindigkeiten werden weiter unten im Text behandelt. Die Apparatur wurde ja nicht zum Zwecke normaler Prüfversuche an Einzelfasern gebaut, sondern um solche Versuche unter Bedingungen sehr variabler und extremer Art anstellen zu können.

[6]) Der für verschiedene Faserarten typische Verlauf ist derselbe wie z. B. bei Boehringer (Forschungsberichte des Zellwolle-Kunststoff-Rings Heft 1, 87 (1941), insb. Abb. 17). Man muß beim Vergleich allerdings beachten, daß dort Abszisse und Ordinate vertauscht sind. In einem Teil des Schrifttums ist es überhaupt üblich, die Dehnung als Abszisse und die Spannung als Ordinate zu wählen.

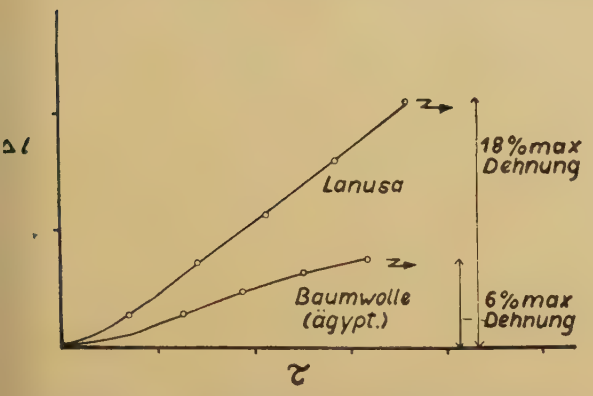


Abb. 4 Spannungs- Dehnungsdiagramm an Lanusa (langsam koagulierte Zellulose-Regeneratfaser) und Baumwolle. Die Pfeile bedeuten den Riß der Faser. Vorschub je 1/4 mm, Vorspanngewicht 50 mg, Einspannlänge 10 mm, Temperatur 20° C, Zimmerfeuchtigkeit ca. 60%. siehe Anm. [5]) und [6]).

proben dar. Die erhaltenen maximalen Dehnungen schwanken um etwa 8% ihres Wertes. Die zum Zerreißen notwendige Zugkraft ebenso wie die Kraft, bei der das Fließen beginnt, um etwa 20%. Nur eine der fünf Kurven besitzt etwa anderen Habitus. Die Streuungen entsprechen den üblichen. Die Wahl für die Prüfung der Reproduzierbarkeit fiel auf die PC-Faser, weil bei ihr die Titerschwankungen besonders gering sind und keine merklichen Fertigungsschwankungen zu erwarten sind.

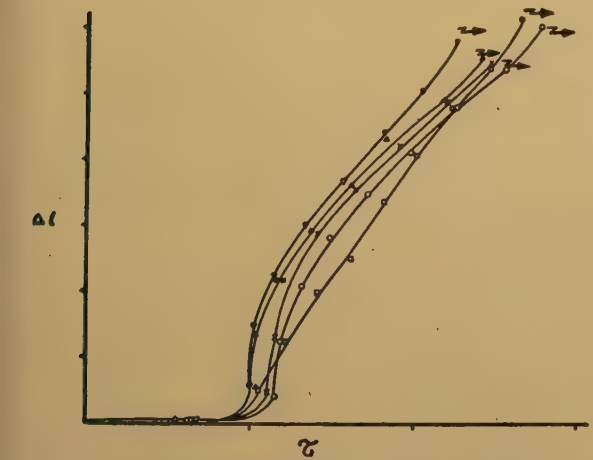


Abb. 5 Spannungs- Dehnungsdiagramme von PC-Fasern unter gleichen Bedingungen, Vorschub je 1 mm, Vorspanngewicht 100 mg, Einspannlänge 20 mm, Temperatur 20° C, Zimmerfeuchtigkeit ca. 60%.

Im 3. Diagramm (Abb. 6) wurde bei dem Versuchsablauf eine Entlastung eingeschoben. Man erkennt, daß die erreichte Verformung zum größten Teil nicht zurückgeht. Bei einer weiteren Verformung tritt jedoch nicht der ursprüngliche Verlauf ein, sondern das Diagramm schmiegt sich zunächst dem Verlauf bei der Entlastung an, um schließlich in die Fortsetzung der ersten Kurve einzumünden. Die Möglichkeit, derartige periodische Ent- und Belastungen beliebig einzufügen, gestattet, wie später gezeigt wird, Rückschlüsse auf den plastischen Anteil bei den Verformungen zu gewinnen.

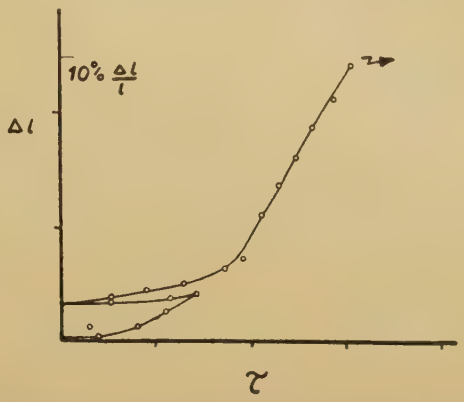


Abb. 6 Spannungs- Dehnungsdiagramm von einer Lanusa-Faser mit eingeschobener Entspannung. Vorschub je 1/2 mm. Vorspanngewicht 50 mg, Einspannlänge 20 mm, Temperatur 20° C, Zimmerfeuchtigkeit ca. 60%.

Durch Einbringung eines Knotens in die zu reißende Faserprobe oder durch Verwendung von zwei Fasern, die mit einer Schlinge ineinander greifen (Abb. 7) können ohne weiteres auch Knoten- und Schlingenfestigkeiten an Einzelfasern festgestellt werden.[7])

Abb. 7 Eingebrachte Faser bei Bestimmung der Schlingenfestigkeit.

Alle bisherigen Kurven wurden noch durch Vornahme der Verformung durch Hand gewonnen. Nach jeder Minute wurde bei einer Einspannlänge von normalerweise 20 mm jeweils ein Vorschub von 1 bzw. 0,5 mm gegeben. Dieser Vorschub erfolgte möglichst mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch Drehen der Spindel, jedoch schnell, d. h. innerhalb von 5 Sekunden. Anschließend fand sofort eine erste Ablesung, nach 30 sec. die zweite und die dritte nach 55 sec. von Beginn an gerechnet, also unmittelbar vor der nächsten Verformung, die mit genau 60 sec. durchgeführt wurde, statt. Bisher wurde die zweite Ablesung zur Auftragung der Kurven verwendet. Zeichnet man alle drei Ablesungen ein, so ergibt sich eine Kurvenschar wie in Abb. 8. Die Spannung klingt zuerst ziemlich rasch und dann immer weniger schnell

[7]) Meßbeispiele hierzu später.

nach jeder Verformung ab. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, mit einer einzigen Meßreihe einen Einblick in mechanische Relaxationserscheinungen bei Fasern zu gewinnen.[8])

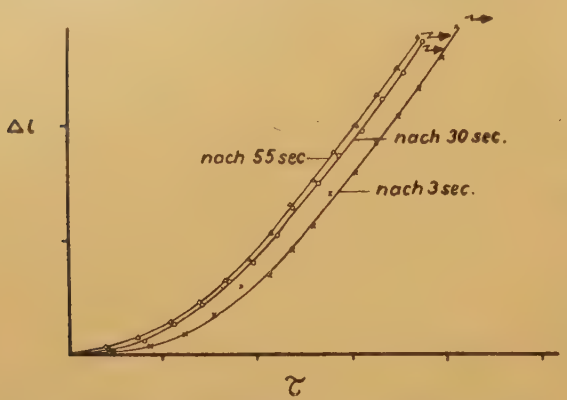


Abb. 8 Spannungs- Dehnungsdiagramm von Lanusa mit Zeitabhängigkeit. Vorschub je ½ mm, Vorspanngewicht 50 mg, Einspannlänge 20 mm, Temperatur 20° C, Zimmerfeuchtigkeit ca. 60%

Das Diagramm 5 (Abb. 9) zeigt eine Lanusa-Faser, die einmal bei gewöhnlicher Feuchtigkeit von etwa 60% untersucht wurde, zum anderen, wenn sich die Faser unter Wasser befindet. Der 2. Fall entspricht also dem Wert von 100% relativer Feuchtigkeit. Man erhält eine erhöhte Plastizität und die bekannte Abnahme der Reißfestigkeit, die etwa 60% der vorherigen beträgt. Die Apparatur gestattet also auch ohne weiteres die Bestimmung der relativen Naßfestigkeit und dies selbstverständlich ebenso für die Naß- Knoten- und Schlingenfestigkeit. Das nächste Diagramm 6 (Abb. 10) gibt Messungen für zwei verschiedene Temperaturen bei 100% Feuchtigkeit, d. h. unter Wasser, wieder. Man sieht, daß die Kurven erst bei höherer Temperatur auseinander

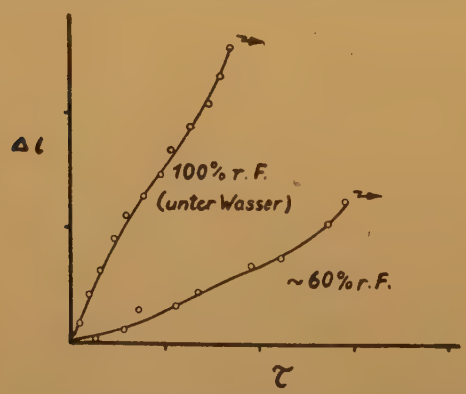


Abb. 9 Spannungs- Dehnungsdiagramm von Lanusa in Abhängigkeit von der Feuchtigkeit. Vorschub je ½ mm, Vorspanngewicht 50 mg, Einspannlänge 20 mm, Temperatur 20° C.

[8]) Diese Art der „Relaxationsuntersuchung" ist anders als z. B. die von W. Wegener [Zellwolle, Kunstseide, Seide 46, 39 (1941)] durchgeführte.

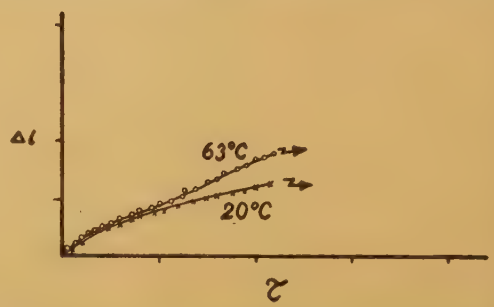


Abb. 10 Spannungs- Dehnungsdiagramme von Lanusa unter Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur. Vorschub je ½ mm, Vorspanngewicht 50 mg, Einspannlänge 20 mm, 100 % relative Feuchtigkeit.

laufen. Die elastische Verformung hängt also weniger stark von der Temperatur ab als die plastische.[9])

Diagramme, bei denen der Vorschub nicht mehr stufenweise vorgenommen wurde, sondern durch einen Motor über ein Getriebe erfolgte, finden sich in den nächsten Abb. 11—13.[10]) Der Unterschied gegenüber den Messungen am Schopper-Gerät liegt in der Möglichkeit, die Gesamtverformungen außerordentlich langsam vor sich gehen zu lassen. Die Gesamtverformungen dauern u. U. Stunden. Im Mittel erfolgten sie in 10 min.[11]).

Gleichzeitig sollen die Abb. zeigen, daß man interessante Ergebnisse erhält, wenn die Temperaturen sehr stark erniedrigt werden. Es war möglich, Temperaturen von etwa —80°C durch Eintauchen der Faserprobe in das nichtquellende Kohlensäureschnee-Hexan-Gemisch herzustellen. Dieser Meßpunkt wurde allerdings für die PC-Faser wegen der eventuell möglichen Aufquellung weggelassen—Die Temperierung auf —180°C erfolgte durch Einbetten der Faserprobe während der Dauer des Meßvorganges in flüssige Luft. Es zeigt sich, daß die Elastizitätsmodulen außerordentlich stark mit abnehmender Temperatur zunehmen. Der plastische Anteil der Verformung wird sehr gering, besonders bei —180° C. Die Reißfestigkeit steigt wesentlich an. Diesen Anstieg kann man jedoch nur feststellen, wenn die

[9]) Der Anfang der Kurven entspricht im wesentlichen einer rein elastischen Verformung.

[10]) Bei der Anwendung eines kontinuierlichen Vorschubs wurde durch einen elektrischen Kontakt nach jeder halben oder vollen Umdrehung (= ½ bezw. 1 mm Vorschub) ein Klopfzeichen ausgelöst, bei dem der Stand des Lichtzeigers notiert wurde. Auf diese Weise muß nur eine Ablesung für jeden Meßpunkt erfolgen, sodaß die Messung von einer einzelnen Person ausgeführt werden kann.

[11]) s. Anm. [5])

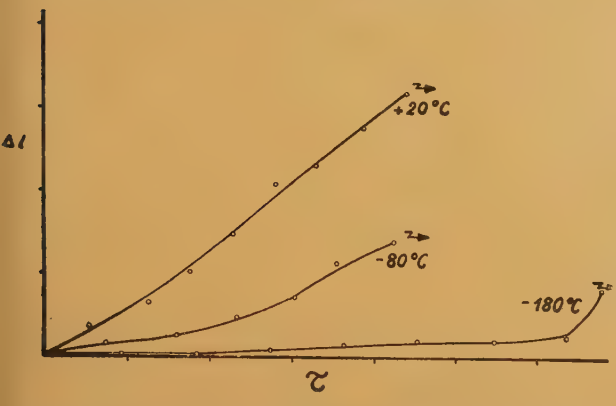


Abb. 11 Spannungs- Dehnungsdiagramme als Funktion der Temperatur. Material: Lanusa. Einspannlänge 20 mm, Vorspanngewicht 100 mg, Feuchtigkeit ca. 60%. Kontinuierlicher Vorschub.

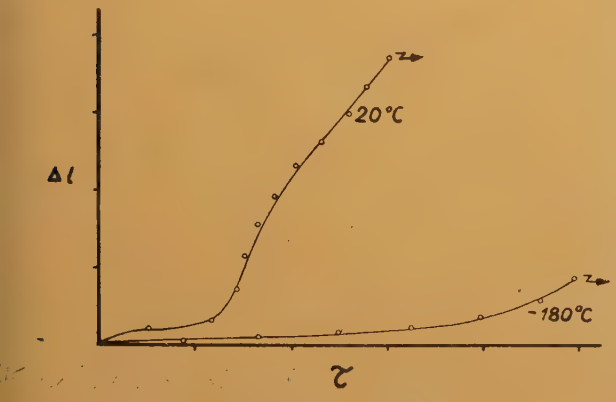


Abb. 12 Desgleichen für Pc-Fasern, Bedingungen wie Abb. 11

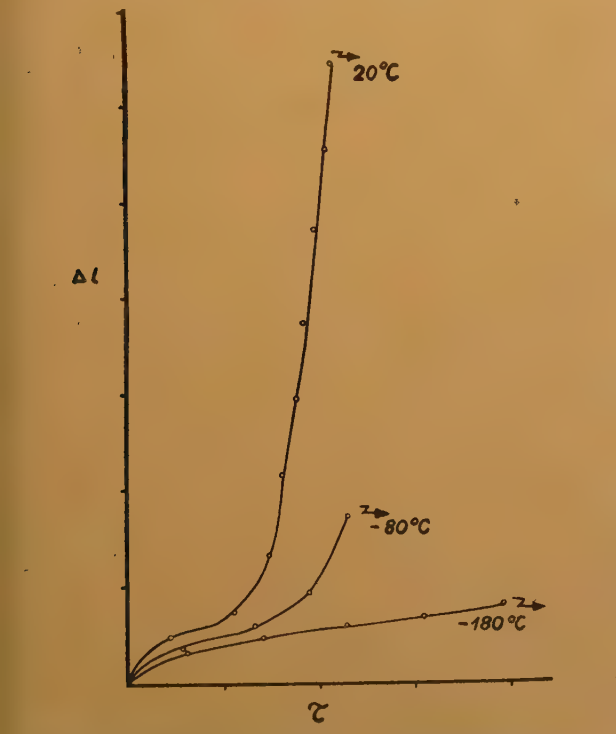


Abb. 13 Desgleichen für Schafwolle AA, Bedingungen wie Abb. 11

Verformung sehr langsam und vollkommen gleichmäßig durchgeführt wird. Entsprechende Versuche wie die oben beschriebenen mit dem Drehen der Spindel von Hand führten hier nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Zudem darf keine Beanspruchung der Faser auf Biegung in Erscheinung treten, weil hierzu relativ hohe Dehnbarkeiten notwendig sind. Diese wird aber, wie aus den Kurven zu entnehmen ist, besonders stark bei tiefen Temperaturen herabgesetzt[12]) [13]).

Die bisherige Auftragung der Kurven wurde so vorgenommen, daß bei der Abszisse noch nicht auf Kraft pro Querschnitt umgerechnet wurde und die Verlängerung noch in Δl statt in relativer Dehnung $\Delta l/l$, beides einfach in den abgelesenen Skalenteilen für den Lichtzeiger, angegeben wurde.

Abgesehen von dieser vorläufigen, im weiteren abgestellten Unvollkommenheit, bleibt jedoch zu beachten, daß die Kurven in dieser Form die Spannung (= Kraft pro Flächeneinheit) nur am Punkte des Beginnes, d. h. für kleinste Verformungen, richtig darstellen. Die Fasern werden sich durch die Verlängerung verjüngen. Um also Kurven zu erhalten, die die Abhängigkeit der zu jeder Verlängerung gehörigen wahren Spannung darstellen, vor allem im Bereich größerer Dehnungen, die dann auch in jedem Punkte der Verformung aus der Neigung der Tangente den Elastizitätsmodul ($E = \operatorname{cotg}\alpha$) abzulesen gestatten, müßte man eigentlich die Verjüngung der Faserprobe im Laufe der Verformung zusätzlich verfolgen.

Meßtechnisch ist dies, etwa durch mikroskopische Beobachtung der Fasern, selbst wenn diese, wie es im allgemeinen nicht der Fall ist, nicht unrund wären, in ausreichend genauer Weise kaum möglich. Wenngleich die eingehendere Diskussion erst in einer der folgenden Arbeiten gegeben wird — die Notwendigkeit einer solchen Reduktion auf wahre Spannung wird dort zur Vermeidung physikalisch unmöglichen Verhal-

---

[12]) Es wird ein Verhalten erreicht, das völlig dem eines Fadens aus einem festen spröden Stoffe, etwa einem anorganischen Glasfaden entspricht. Da man sich bei 180° C weit unter dem Einfrierbereich auch der amorphen Anteile befindet, ist dies verständlich. Es sei an die Möglichkeit, in flüssiger Luft gefrorenen Kautschuk wie einen spröden Stoff zu zertrümmern, erinnert, die dem vollkommen entspricht.

[13]) Die anfängliche Dehnung bei Wolle beruht im wesentlichen darauf, daß zunächst die Faser entkräuselt wird. Höher gewählte Vorspann-Gewichte würden diese Anfangsdehnung zum Verschwinden bringen.

tens unmittelbar evident — sei hier schon das einfache graphische Verfahren angegeben, das für nicht allzugroße relative Verlängerungen (etwa bis zu 30%) und bei Annahme einer gleichmäßigen Querschnittsabnahme für alle beanspruchten Teile der Faserprobe (d. h. z. B. bei Ausscheidung von Kaltverstreckungen) genügend genau gilt. Man bedarf hierzu nur der ungefähren Schätzung für die Poissonsche Konstante $\mu = \frac{\Delta d}{d} / \frac{\Delta l}{l}$ des Materials ($\mu = 0{,}5$ für Kautschuk, zwischen 0,2 und 0,3 für die meisten Stoffe).

Man liest dann entweder die zu einem gegebenen Wert gehörigen wahren Spannungswerte in einem hyperbelartigen krummlinigen Koordinatensystem ab, falls man die gemessenen Werte in ein rechtwinkeliges eingetragen hat (Abb. 14). Oder besser, man

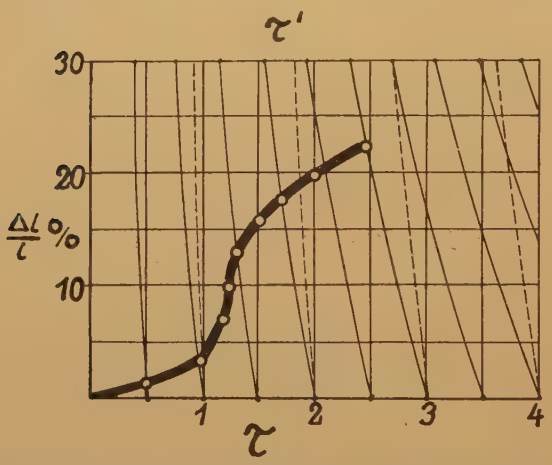


Abb. 14 Rechtwinkliges Koordinatennetz mit krummlinigen Koordinaten zur Ablesung der wahren Spannung (gezeichnet für $\mu = 0{,}5$ und 0,2, letztere Kurven gestrichelt).

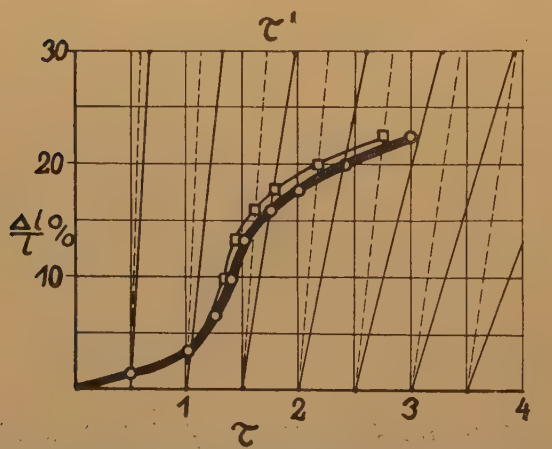


Abb. 15 Schiefwinkliges Koordinatennetz mit rechtwinkligen Koordinaten zur Ablesung der wahren Spannung (in diesem kann aus der Neigung der Tangente in jedem Punkt der Elastizitätsmodul abgelesen werden ($E = \cot g\,\alpha$) $\mu = 0{,}5$. Nicht entzerrte Kurve zum Vergleich dünn eingezeichnet.

zeichnet die gemessenen Punkte in ein schiefwinkeliges Koordinatensystem entsprechend Abb. 15 ein. Man erhält dann — mit den oben genannten Einschränkungen — unmittelbar den Verlauf der wahren Spannung mit der relativen Verlängerung, so daß jeweils der cotg des Neigungswinkels der Tangente zur Abszissenachse in jedem Punkte der Kurve den zu diesem gültigen Elastizitätsmodul darstellt. Die Netze fallen für die verschiedenen Werte von μ etwas verschieden aus (Abb. 14).

Die hier beschriebene Apparatur hat sich bei zahlreichen späteren Versuchen bewährt. Durch Anbringung kleiner Ergänzungen ist fast eine beliebige Variation der Meßbedingungen möglich. Dies gilt hinsichtlich der Temperierung und des Feuchtigkeitszustandes der Probe ebenso wie hinsichtlich der Verformungsbedingungen. Für schnelle Verformung müßte allerdings der Lauf des Lichtzeigers mittels automatischer Registrierung erfaßt werden. Wenn es aber auf die Reißdehnung und Spannung ankommt, so braucht man nur durch eine automatische Schaltung, die leicht zu verwirklichen ist, dafür zu sorgen, daß beim Bruch der Faser der Antrieb automatisch ausfällt. Die Apparatur ist robust, einfach und mit kleinen Mitteln herzustellen.

Die inzwischen entwickelten elektrischen Schaltungen, wie z. B. die der Drehwaage von Gast und R. Vieweg[14]), legen bei einer Weiterverfolgung es allerdings nahe, heute das Meßsystem anders aufzubauen. Mit ihnen läßt sich ohne Systemwechsel in einfachster Weise die Starrheit des Meßsystems an die zu erwartenden Kräfte anpassen. Sie gestatten insbes. ebenfalls eine genügende Empfindlichkeit für kleinere Kräfte zu erreichen. Vor allem aber bleibt in diesem Falle die obere Einspannklemme an ihrem Ort, so daß die Verschiebung des Schlittens direkt gleich der Dehnung ist. Damit entfallen die Differenzbildung und eventuelle Korrektionsrechnungen an der tatsächlich erreichten Dehnungsgeschwindigkeit[15]). Die gemessene Zugkraft ist dem Anodenstrom einer Röhre proportional und läßt sich mittels eines Koordinatenschreibers sofort registrieren[16]).

[14]) R. Vieweg und Th. Gast, Kunststoffe **34**, 117 (1944).

[15]) Man beachte, daß bei nicht am Ort bleibender oberer Klemme für die gleiche Geschwindigkeit des Schlittens bei einer stark dehnbaren Faser eine geringere Verformungsgeschwindigkeit erreicht wird als bei einer weniger dehnbaren.

[16]) Eine entsprechende Anordnung ist im Bau.

Zusammenfassung

Eine mit einfachsten Mitteln zu erstellende Apparatur zur Messung von Dehnungs-Spannungsdiagrammen bei Einzelfasern wird im Aufbau beschrieben und an Hand einiger Diagramme gezeigt, welche Möglichkeiten für die Untersuchung von Textilfasern mit ihr zu verwirklichen sind. Der Apparat sollte in keiner Weise bewährte in der Textilprüfung eingeführte technische Modelle ersetzen. Er wurde im Gegenteil gebaut, um von den technischen Prüfungen ganz abweichende, teils extreme Bedingungen zu verwirklichen. Diese Resultate werden Gegenstand weiterer anschließender Arbeiten sein.

Hier sei nur auf die geringe Dehnung und den hohen E-Modul bei tiefsten Temperaturen hingewiesen.

Die Entwicklung des Apparates ist bei einer Zusammenarbeit mit dem Zellwoll-Kunstseide-Ring-Berlin-Zehlendorf und der Zellwolle Schwarza (Thür.) entstanden. Ich danke an dieser Stelle insbesondere Herrn Dr. E. Franz für die Unterstützung und das Interesse, das er den Arbeiten entgegenbrachte. Ebenso danke ich dem dortigen Mitarbeiterkreis für zahlreiche anregende Diskussionen, insbesondere dem Leiter des Schwarzaer Textilprüflaboratoriums, Herrn Dr. Böhringer. Die Messungen wurden in den Jahren 1943—45 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Aus dem Institut für Textilchemie in Badenweiler (Vorstand: Prof. Dr.-Ing. Egon Elöd) und dem Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A. G. Berlin

Zur Elektronenmikroskopie der Naturseide

Von Helmut Zahn (Heidelberg)

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Dezember 1948)

Allgemeines über die Histologie der Naturseide

Die Naturseide entsteht aus dem halbflüssigen Drüsensekret der Seidenraupe, welches beim Verlassen der Drüse austrocknet und hierbei teilweise orientiert kristallisiert [vgl. Brill[1])]. Der Rohseidenfaden enthält zwei Fasern aus Fibroin, die in dem sog. Seidenleim (Sericin), einer amorphen, in heißem Wasser und schwachen Alkalien löslichen Substanz, eingebettet sind. Fibroin löst sich nur in einigen speziellen Reagenzien, z. B. Cupriäthylendiamin [Coleman und Howitt[2])]. Man nimmt allgemein an, daß die Kristallite des Seidenfibroins aus langen zickzackförmig gestreckten Polypeptidketten aufgebaut werden, welche parallel zur Faserrichtung liegen und seitlich teils durch Wasserstoffbrücken zwischen den Peptidgruppen, teils durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Die Mikrokristallite oder Mizellen sollen in der Faserrichtung eine erhebliche Ausdehnung erreichen, während die Breite der Mizellen nur 60—80 Å beträgt. Aus den langen dünnen Kristalliten und amorphen Polypeptidketten bestehen die Fibrillen, die man bei intakten Seidefasern im Mikroskop an einer feinen Längsstreifung erkennen kann. Durch partiellen Abbau der Seide z. B. mit Chromsäure[4]) wird die Fibrillenstruktur der Seide wesentlich deutlicher[5]). Elöd, Silva und Schroers[6]) zeigten, daß Seide bei der Beschwerung mit anorganischen Verbindungen, ferner durch Behandlung mit konzentrierten Säuren oder Alkalien in Fibrillen zerlegt werden kann. Bartsch[7]) fand bei der Einwirkung von Bakterien (Bac. mesentericus und B. subtilis) Fibrillen. Diese kommen in sehr verschiedenen Größen vor.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Fibrillenstruktur der Seide

Das hohe Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops führte bei zahlreichen Untersuchungen dazu, daß unsere Kenntnisse des submikroskopischen Aufbaues der Stoffe erweitert werden konnten. Bei Naturfasern wurden Strukturelemente abgebildet, die ihrer Größe nach zwischen den bereits im Lichtmikroskop erkennbaren Fibrillen und den durch Beugung von Röntgenstrahlen nachgewiesenen Mikrokristalliten oder Mizellen liegen. Bei Naturseide interessiert ebenfalls die Frage, ob die Kristallite im Elektronenmikroskop erkennbar sind und in welcher Weise die gröberen Fibrillen aufgebaut sind.

Wir haben drei Präparate aus Rohseide hergestellt (Bombyx mori).

1. Reine Naturseide, erhalten durch vorschriftsmäßiges Entbasten von Rohseide mit Marseiller Seife.

2. Silberseide: 2 g entbastete Seide wurde fünf Stunden mit 120 cc 0,045 n-Ag_2SO_4-Lösung am Rückfluß gekocht, gut

gespült und an der Luft getrocknet. Die Seide war hellbraunrot gefärbt. Die röntgenographische Untersuchung zeigt neben den Interferenzen des unveränderten Seidenfibroins diejenigen orientiert eingelagerter Silberkristallite vermischt mit wenig Silberoxyd[8]).

3. Bakteriell und mechanisch gewonnenes Mazerat von Naturseide: 1 g Naturseide wurde mit einer auf Wolle gezüchteten Bakterienkultur drei Tage bei 37° C behandelt. Anschließend zerkleinerte man die Fasern unter Zusatz von Wasser in einer Riffelscheibenmühle und erhielt eine Suspension von Faserbruchstücken und Fibrillen und Fibrillaggregaten.

Für die elektronenmikroskopische Untersuchung wurden Paraffinschnitte der ersten beiden Präparate nach der wiederholt im einzelnen beschriebenen Technik angefertigt [vgl. z. B. H. Ruska[9])]. Das dritte Präparat konnte durch Aufbringen feiner Tröpfchen der Suspension auf die Objektträgerfolie direkt untersucht werden.

Das bakteriell und mechanisch mazerierte Präparat wurde bei verhältnismäßig niedriger Vergrößerung (4400fach) beobachtet. Man erkennt (Abb. 1a und b) ein unregelmäßiges Haufwerk von verschieden feinen, faserartigen Bestandteilen der Seidenfaser, ferner Bakterien und kristalline Verunreinigungen, welche von dem Material der Riffelmühle stammen. Es geht eindeutig aus den Aufnahmen hervor, daß der Naturseidefaden bei der gewählten Mazeration anisotrop zerfällt und sich in Fibrillen aufspaltet. Diese sind isoliert und daher besonders leicht abzubilden und zu vermessen. Die längsten Fibrillen waren 15 μ lang. Eine regelmäßige Verteilung der Fibrillenlängen wurde nicht gefunden. Dagegen kann man die Fibrillen ihrer Breite nach in zwei Gruppen einteilen, und zwar in Grundfibrillen mit 0,025 bis 0,050 μ (250—500 Å) Breite und Fibrillenaggregate von einer Breite von 0,1 bis 0,5 μ. In der Abbildung 1 überwiegen die Aggregate. Daß es sich hier um Komplexe handelt, geht daraus hervor, daß man an einigen Stellen, besonders an den Enden, deutlich erkennt, wie sie sich in die feineren Grundfibrillen aufspalten.

Das Schnittpräparat der Silberseide zeigte bei 16000facher Abbildung (Abb. 2) neben undurchstrahlbaren Partien Fibrillen, die etwa parallel zueinander liegen. Auch hier kann man Grundfibrillen mit einer Breite zwischen 25 und 50 mμ neben Fibrillenpaketen unterscheiden, die 100—300 mμ breit

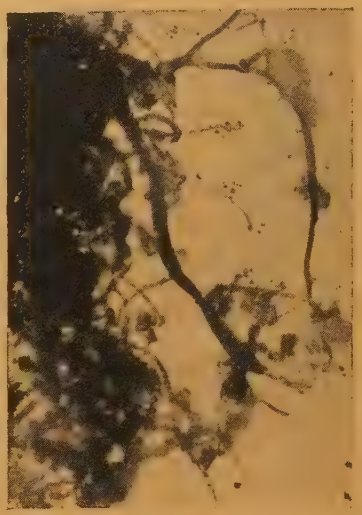


Abb. 1a

Abb. 1b

Abb. 1a und b Elektronenmikroskopische Aufnahmen eines bakteriell und mechanisch gewonnenen Mazerats von Naturseide mit Grundfibrillen und Fibrillenpaketen (Nr. 745/747 (1943) el. opt. 4400 fach).

sind. Die Fibrillengröße stimmt demnach gut mit derjenigen des bakteriellen Seidepräparates überein.

Unter den Mikrotomschnitten unbehandelter Naturseide fanden wir einige, deren Kante fein genug war, um eine detaillierte Abbildung zu ermöglichen. Die Abb. 3 zeigt sehr feine Fäden, die teilweise parallel verlaufen, teilweise sich überschneiden. Die Breite dieser Fäden beträgt nur 40—80 Å (4—8 mμ). Diese Strukturen sind feiner als die Grundfibrillen. Wir vermuten, daß es sich hier um die kristallinen Fadenmizellen handelt. Neben diesen Fadenmizellen erkennt man in dem Übergangsgebiet zwischen Objektrand und dem undurchstrahlbaren Objektinnern un-

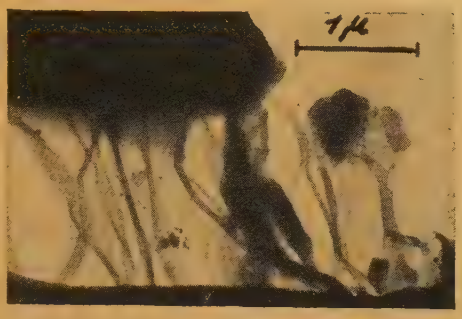


Abb. 2 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Mikrotomschnittes von Silberseide mit Grundfibrillen und ihren Aggregaten (Nr. 2785 (1940) el. opt. 1600 fach).

gleichmäßig geformte Substanz von wechselnder Durchstrahlbarkeit. Es ist möglich, daß wir es hier mit den amorphen Anteilen des Fibroins zu tun haben, in welche die Kristallite eingebettet sind. Doch bedarf diese Deutung einer weiteren eingehenden Prüfung.

Abb. 3 Elektronmikroskopische Aufnahme eines Mikrotomschnittes von entbasteter Naturseide. Am Rande treten aus amorpher Substanz feinste Mizellfäden aus, die teils parallel liegen teils sich überschneiden (Nr. 2652 (1940) 1600 fach).

Die vorliegende Untersuchung bestätigt die Spaltbarkeit der Naturseidefäden in Fibrillen. Faserzellen, wie sie von einigen Autoren in Analogie zu den Spindelzellen (Cortex) der Wolle angenommen worden sind, konnten nicht beobachtet werden. Der Seidenfibroinfaden enthält als kleinste Bausteine lange Mizellen von verhältnismäßig wenig schwankender Dicke (40—80 Å). Die Mizellfäden bauen zusammen mit amorphen Bestandteilen Fibrillen auf (Breite 250—500 Å), die sich ihrerseits zu verschieden großen Fibrillenpaketen oder Aggregaten (1000—5000 Å Breite) vereinen. Diese zuletzt genannten Fibrillenpakete sind am wenigsten definiert, ihre Größe unterliegt beträchtlichen Schwankungen. Es hängt daher weitgehend von der Macerationsmethode ab (chemisch, enzymatisch oder mechanisch), wieweit die Desaggregierung geht und wie hoch sich der Anteil von Grundfibrillen beläuft.

Weitere übermikroskopische Untersuchungen an Naturseide

Soweit wir unterrichtet sind, waren Franz, Müller und Wallner[3]) die ersten, welche übermikroskopische Aufnahmen von Präparaten aus Naturseide veröffentlicht haben. Sie fanden, daß die Fasern in feine und feinste Stränge zerlegt werden können. Im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A. G. haben sich außer dem Verfasser H. Ruska ferner Steinbiß mit der Naturseide beschäftigt. Die Abb. 4 wurde uns von H. Ruska für die vorliegende Arbeit überlassen. Man erkennt fibrilläre Gebilde, die sich aus einem Querschnitt von Naturseide präparieren ließen. Die feineren Fibrillen sind 200—800 Å breit, von denen die größeren bandartig aufgebaut zu sein scheinen. Ferner kommen Fibrillenaggregate bis zu 3000 Å Breite vor (vgl. auch Abb. 1b). Von besonderem Interesse ist die Fibrille rechts oben (Abb. 4). Sie erscheint zunächst auf der linken Seite der Abbildung homogen mit einer Breite von 800 Å. Nach einer Biegung um etwa 90° spaltet sie sich in ein Band von 2600 Å auf, welches seinerseits aus 12 parallelen feinsten Fäden besteht, die in eine amorphe homogene Substanz eingebettet zu sein scheinen. Die Breite der einzelnen Fibrillen beträgt etwa 100 Å. Die Periode, in welcher sie sich in der Querrichtung wiederholen, wurde zu etwa 200 Å gemessen. Ferner findet man, daß die einzelnen Fibrillen eine Art Perlschnurstruktur

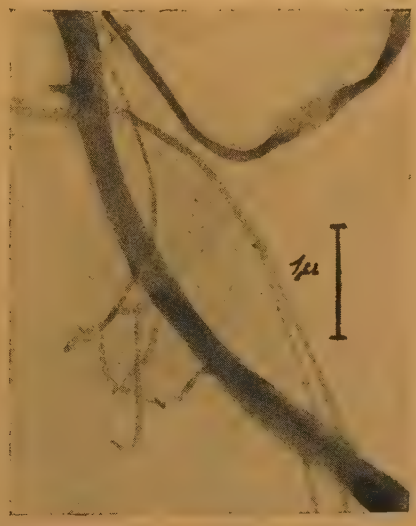


Abb. 4 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Präparates von quergeschnittener Naturseide mit Fibrillen, Fibrillenaggregaten und Bandstrukturen (H. Ruska 1940 (Nr. 1785 el. opt. 14000 fach)

besitzen. Das heißt, die feinen Fäden bestehen aus in einer Richtung zusammengefügten kugeligen oder ähnlich geformten Teilchen. Die Perlschnurstruktur ist bei einigen Fibrillen deutlich genug, um die Periode zu vermessen, welche in Längsrichtung der Fibrillen 240 Å beträgt. Eine nähere Untersuchung der submikroskopischen Strukturen der Naturseide ist in Anbetracht neuer Erkenntnisse über den Aufbau der fibrillären Proteine dringend erforderlich.

Zusammenfassung

Der histologische Feinbau von Naturseidefäden (Bombyx mori) wurde elektronenmikroskopisch untersucht. Bakteriell behandelte Faserproben ließen sich mechanisch in einzelne Fibrillen zerlegen. Die Grundfibrillen sind 250—500 Å breit. Mikrotomschnitte von mit Silbersulfatlösung bei 100° C behandelter Seide zeigen ebenfalls Fibrillen. Vereinzelt wurden bei Schnittpräparaten von unbehandelter Seide parallele, sowie sich überschneidende feinste Fäden gefunden, deren Breite von 40—90 Å mit der röntgenographisch berechneten seitlichen Ausdehnung der Mikrokristallite übereinstimmt.

Literatur

[1]) R. Brill, Liebigs Ann. **434**, 204 (1923); Z. physik. Chem. (B) **53**, 61 (1943); O. Kratky und S. Kuryama, Z. physik. Chem. (B) **11**, 363 (1931).

[2]) Coleman und Howitt, Symposium on fibrous proteins. J. Soc. Dyers Col. **1946.**

[3]) E. Franz, F. H. Müller und Wallner, Chemie **45**, 75 (1942); vgl. ferner E. Husemann u. A. Carnap, J. makromol. Chemie (3) **1**, 16 (1943).

[4]) F. von Höhnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, 2. Aufl., S. 206 (Wien 1905).

[5]) B. Hauptmann, Angewandte Textilmikroskopie, S. 64 (Leipzig 1943).

[6]) E. Elöd, E. Silva und H. Schroers, Melliand Textilber. **11**, 782 (1930).

[7]) J. Bartsch, Melliand Textilber. **12**, 760 (1931); **13**, 21 (1932).

[8]) H. Zahn, Dissertation (Karlsruhe 1940).

[9]) H. Ruska, Kolloid.-Z. **92**, 276 (1940).

Beitrag zur Bestimmung der Kettenlängenverteilung der Zellulose

Von H. A. Wannow und Fr. Thormann

Mit 11 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Aug. 1947)

A. Einleitung

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die abgebauten Zellulosen, wie sie z. B. zur Herstellung von Kunstfasern dienen, nicht aus Molekülen gleicher Größe zusammengesetzt sind, sondern ein Gemisch verschiedener Kettenlängen darstellen. Zur genauen Charakterisierung des Molekulargewichts einer solchen „polymolekularen" Substanz genügt daher nicht nur die Angabe des Durchschnittspolymerisationsgrades, sondern es muß auch die Verteilung der Kettenlängen bekannt sein.

Die Kenntnis der Polymolekularität der Zellulosen hat nicht nur wissenschaftliches Interesse, sondern auch eine große technische Bedeutung, denn die Eigenschaften der Zelluloselösungen und der daraus hergestellten Fasern sind u. a. von der Kettenlängenverteilung beeinflußt, worauf Dolmetsch und Reinecke[1]), Schieber[2]) und Jurisch[3]) hingewiesen haben.

Von den Methoden zur Ermittlung der Kettenlängenverteilung haben die Ultrazentrifugierung[4]) und die Fraktionierung durch Fällung oder Auflösung besondere Bedeutung erlangt. Erstgenannte Methode erfordert jedoch einen großen experimentellen Aufwand, der einer verbreiterten Anwendung im Wege steht. Ein wesentlicher Vorteil der Fraktionierung durch Fällung oder Auflösung besteht darin, daß diese Methode mit geringen experimentellen Hilfsmitteln durchführbar ist.

Die Fraktionierung beruht darauf, daß die Löslichkeit der Zellulose bzw. ihrer Derivate mit steigendem Polymerisationsgrad abnimmt*). Meist wird hierfür die Zellulose durch schonende Nitrierung in ein polymeranaloges Zellulosenitrat übergeführt und in einem guten Lösungsmittel, z. B. Azeton, gelöst. Durch schrittweisen Zusatz eines Nichtlösungsmittels, wie Wasser, gelingt es, die gelöste Zellulose in verschiedenen Frak-

[1]) H. Dolmetsch u. F. Reinecke, Zellwolle u. Dtsch. Kunstseiden, Ztg. **5** (1939).

[2]) W. Schieber, Papierfabrikant **1939**, 245.

[3]) J. Jurisch, Chemiker Ztg. **64**, 269 (1940).

[4]) Vgl. The Svedberg, J. Phys. Colloid Chem. **51**, No. 1 (1947). — J. Jullander, Ark. Kem. Mineral. Geol. **21 A**, No. 8 (1948).

*) Von neueren Arbeiten über die fraktionierte Fällung seien genannt: D. R. Morcy u. J. W. Tamblyn, J. Phys. Colloid Chem. **51**, 721 (1947). — L. H. Cragg u. H. Hammerschlag, Chem. Rev. **39**, 79 (1946).

tionen auszufällen, die sich in ihrem Polymerisationsgrad unterscheiden. Umgekehrt wird bei der fraktionierten Auflösung[1]) die zu untersuchende Nitrozellulose mit abgestuften Gemischen eines Lösungsmittels (z. B. Äthylazetat) und eines Nichtlösers (z. B. Äthylalkohol) behandelt, wodurch eine Fraktionierung erreicht wird. Diese ist allerdings im Vergleich zur fraktionierten Fällung nicht so wirksam, worauf Jurisch[3]) hingewiesen hat.

Zur statistischen Auswertung der Kettenlängenverteilung werden Verteilungsfunktionen aufgestellt, aus denen man erkennen kann, wie groß die Masse aller Komponenten mit Polymerisationsgraden von 1—P ist (integrale Verteilungsfunktion), bzw. wieviel Gramm des Polymerisationsgrades P in 1 g der polymolekularen Substanz enthalten sind (Massenverteilungsfunktion). Vielfach wird auch zur anschaulichen Darstellung der Kettenlängenverteilung der Gewichtsanteil jeder Fraktion gegen den Polymerisationsgrad graphisch aufgetragen, wobei ein Stufendiagramm erhalten wird[1]) [2]) [3]). Die integrale Verteilungsfunktion ergibt sich bei dieser Darstellung als Verbindungslinie der Gewichtsmittelpunkte der einzelnen Fraktionen.

Bei der Aufstellung von Verteilungsfunktionen von molekularuneinheitlichen Zellulosen wird allgemein vorausgesetzt, daß die übliche Fraktionierung in wenige Fraktionen (bis 8) genügt, um ein richtiges Kettenlängenverteilungsdiagramm zu erhalten. Dies wäre bestimmt der Fall, wenn die Fraktionen molekulareinheitlich sein würden, was aber nicht zutrifft. Im Vergleich zur Ausgangssubstanz sind die Fraktionen zwar wesentlich einheitlicher zusammengesetzt, sie umfassen aber dennoch ein breites Band von verschiedenen Kettenlängen. Nach G. V. Schulz[5]) sollen Fraktionen symmetrisch um ihren mittleren Polymerisationsgrad aufgebaut sein, sodaß mit guter Näherung die halbe Masse der Fraktion einen kleineren, die andere Hälfte einen größeren Polymerisationsgrad als der gemessene Polymerisationsgrad der Fraktion besitzt, und daher die Fraktionierdaten exakte Werte der integralen Verteilungsfunktion liefern.

B. Untersuchungsplan

1. Es werden die durch fraktionierte Fällung erhaltenen Fraktionen einer oxydativ abgebauten Zellulose auf ihre Kettenlängenverteilung untersucht. Die Kenntnis dieser Verteilung ist von großer Bedeutung für die Beurteilung von Kettenlängendiagrammen.
2. Es wird die Uneinheitlichkeit der Fraktionen bestimmt.
3. Das durch fraktionierte Fällung bestimmte Kettenlängenverteilungsdiagramm wird nachgeprüft.
4. Die K_m-Konstante nach Staudinger für Trinitrozellulose in Azeton wird an Hand weitgehend molekulareinheitlicher Produkte bestimmt.

Weitere geplante Untersuchungen (Einfluß der Fraktionierbedingungen auf die Schärfe der Fraktionierung, physikalisch-chemische Messungen an einheitlichen Fraktionen u. a. m.) konnten nicht durchgeführt werden, da die Arbeit durch die Kriegsereignisse vorzeitig abgebrochen werden mußte und einige Unterlagen und Präparate vernichtet wurden.

C. Theoretischer Teil

1. Die Verteilungsfunktionen der Kettenlängen

Nach G. V. Schulz ist ein polymolekularer Stoff dadurch charakterisiert, daß er aus Anteilen verschiedener Molekulargewichte zusammengesetzt ist, derart, daß die Verteilung der Molekulargewichte durch eine aus dem Entstehungsmechanismus des Stoffes sich ergebende Verteilungsfunktion festgelegt ist.

Nach dem genannten Autor[5]) wird die integrale Verteilungsfunktion aus den Fraktionierergebnissen wie folgt erhalten: Man nummeriert die Fraktionen, wobei man mit der beginnt, die den niedrigsten Polymerisationsgrad hat. Unter der Voraussetzung einer symmetrischen Verteilung der Kettenlängen in den Fraktionen (siehe oben) werden die zu den betreffenden Polymerisationsgraden gehörenden Werte der integralen Verteilungsfunktion so berechnet, daß man die Masse der vorhergehenden Fraktionen summiert und die Hälfte der betreffenden Fraktion dazuzählt (vgl. Tabellen). Wie bereits erwähnt, kann man auch auf graphischem Wege sehr anschaulich die integrale Verteilungsfunktion erhalten.

Mathematisch ist die integrale Verteilungsfunktion J(P) wie folgt formuliert:

$$\int_{P=1}^{P=\infty} dm_P = J(P) \qquad (1)$$

wobei m_P der Gewichtsanteil vom Polymerisationsgrad P ist. Wenn die Mengenangaben

[5]) G. V. Schulz, Z. physik-Chem. (B) 47, 155 (1940).

auf 1 g Ausgangssubstanz bezogen werden, so gilt:

$$\int_{P=1}^{P=\infty} dm_P = J(P) = 1 \qquad (2)$$

Die integrale Verteilungsfunktion J(P) gibt an, wie groß die Masse aller Komponenten mit Polymerisationsgraden 1—P in 1 g der Ausgangssubstanz ist.

Durch Differentiation der J(P)-Funktion wird die Massenverteilungsfunktion erhalten:

$$m_P = H(P) = \frac{d\,J(P)}{dP} \qquad (3)$$

Die Differentiation wird bei Unbekanntsein der J(P)-Funktion graphisch durchgeführt.

Die Massenverteilungsfunktion gibt an, wie groß der Gewichtsanteil vom Polymerisationsgrad P in 1 g Ausgangssubstanz ist.

Aus der Massenverteilungsfunktion kann die Anzahl der Mole vom Polymerisationsgrad P berechnet werden, indem der Mengenanteil m_P durch das betreffende Molekulargewicht dividiert und auf 1 g Ausgangssubstanz bezogen wird. G. V. Schulz[5]) hält es für vorteilhafter, nur durch P zu dividieren, dementsprechend auf ein Grundmol Ausgangssubstanz zu beziehen, und erhält die Häufigkeitsfunktion:

$$n_P = h(P) = \frac{m_P}{P} \qquad (4)$$

In einem Grundmol polymolekularer Substanz sind insgesamt

$$\int_{P=1}^{P=\infty} dn_P = h(P) = \frac{m_P}{P} \qquad (5)$$

Mole enthalten.

2. Die verschiedenen Mittelwerte bei Molekulargewichtsbestimmungen

Bei der Bestimmung von Molekulargewichten an polymolekularen Stoffen erhält man je nach Methode verschiedene Mittelwerte, worauf zuerst Lansing und Kraemer[6]) hingewiesen haben. Sie geben die Mittelwerte wie folgt an:

a) Das Zahlenmittel:

$$M_n = \frac{\Sigma c_i}{\sum \frac{c_i}{M_i}} \qquad (6)$$

c_i ist die Konzentration der Komponente mit dem Molekulargewicht M_i. Mit Berücksichtigung von

$$c_i = \frac{n_i \cdot M_i}{v} \qquad (7)$$

kann vereinfacht werden:

$$M_n = \frac{\frac{1}{v}\Sigma n_i \cdot M_i}{\frac{1}{v}\sum \frac{n_i \cdot M_i}{M_i}} = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i}{\Sigma n_i} \qquad (8)$$

n_i ist die Anzahl der Mole vom Molekulargewicht M_i.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts ist demnach definiert als Quotient aus der Summe aller Moleküle eines polymolekularen Stoffes — dem Gewicht — und der Anzahl aller Moleküle.

Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, welche die Anzahl der Teilchen ermitteln, wie z. B. die osmotische, liefern das Zahlenmittel des Molekulargewichts.

b) Das Gewichtsmittel (besser der Gewichtsdurchschnitt) ist wie folgt formuliert:

$$M_w = \frac{\Sigma c_i \cdot M_i}{\Sigma c_i} \qquad (9)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. 7 gilt:

$$M_w = \frac{\frac{1}{v} \cdot \Sigma n_i M_i \cdot M_i}{\frac{1}{v} \cdot \Sigma n_i \cdot M_i} = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i^2}{\Sigma n_i \cdot M_i} \qquad (10)$$

Definiert ist der Gewichtsdurchschnitt des Molekulargewichts als der Quotient aus der Summe der Quadrate aller Molekulargewichte in einer polymolekularen Substanz und der Summe aller Molekulargewichte — ihrem Gewicht —. z. B. liefert die viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung den Gewichtsdurchschnitt des Molekulargewichtes.

c) Auf das Z.-Mittel M_z, welches bei ultrazentrifugalen Messungen festgestellt wird, soll im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden.

Im Folgenden sei zur Veranschaulichung des Vorhergehenden ein einfaches Beispiel gegeben: Das Zahlenmittel einer Mischung, die 50 Gew. % vom Molekulargewicht = 500 und 50 Gew. % vom Molekulargewicht = 1000 enthält, beträgt 667, während das Gewichtsmittel den arithmetischen Mittelwert 750 liefert[7]).

4. Der Begriff und das Maß der Uneinheitlichkeit polymolekularer Stoffe

Die verschiedenen Mittel für die Molekulargewichte bzw. Polymerisationsgrade

[6]) W. D. Lansing u. E. D. Kraemer, J. amer. Chem. Soc. **57**, 1369 (1935).

[7]) Matthes, Kolloid-Z. **1941**.

weichen bei polymolekularen Stoffen immer voneinander ab. Dabei ist — wie auch aus dem angeführten einfachen Zahlenbeispiel hervorgeht — $M_n < M_w$.

Die beiden Werte differieren je nach dem Grade der Polymolekularität der Substanz verschieden stark.

Ein kurzes Zahlenbeispiel für zwei verschieden uneinheitliche Mischungen soll diese Verhältnisse nochmals verdeutlichen:

a) Uneinheitliche Substanz

n_i	M_i	$n_i M_i$	$n_i M_i^2$
2	4	8	32
6	10	60	600
1	12	12	144
3	20	60	1200
8	50	400	20000
Σn_i		$\Sigma n_i M_i$	$\Sigma n_i M_i^2$
20		540	21976

$$M_n = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i}{\Sigma n_i} = \frac{520}{20} = 27{,}0$$

$$M_w = \frac{\Sigma n_i \cdot M_i^2}{\Sigma n_i \cdot M_i} = \frac{21976}{540} = 40{,}7$$

b) Einheitlichere Substanz

n_i	M_i	$n_i M_i$	$n_i M^2_i$
1	8	8	64
3	20	60	1200
16	25	400	10000
4	28	112	3136
1	40	40	1600
n_i		$n_i M_i$	$n_i M_i^2$
25		620	10000

$$M_n = \frac{620}{25} = 24{,}8$$

$$M_w = \frac{16000}{620} = 25{,}8$$

Dabei ist n_i die Anzahl der Teilchen vom Gewicht M_i.

Das Beispiel zeigt, daß das Zahlenmittel M_n und das Gewichtsmittel M_w im Werte voneinander abweichen. Je einheitlicher die Substanz ist, desto geringer sind die Unterschiede in den beiden Mittelwerten. Im Spezialfall — bei einem monomolekularen Präparat — sind die Werte einander gleich.

Husemann u. G. V. Schulz[7][8]) schlagen deshalb vor, als Maß der Uneinheitlichkeit den Quotienten aus dem Gewichtsmittel M_w und dem Zahlenmittel M_n zu verwenden. Damit eine einheitliche Substanz die Uneinheitlichkeit $U = O$ erhält, wird von dem Quotienten der Wert 1 subtrahiert.

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 = \frac{DP}{\overline{P}} - 1 \qquad (11)$$

DP bedeutet den viskosimetrischen Durchschnittspolymerisationsgrad und $\overline{P}$ den osmotisch bestimmten mittleren Polymerisationsgrad.

Es sei an dieser Stelle besonders hervorgehoben, daß aus den Verteilungsfunktionen der Molekulargewichte in einer polymolekularen Substanz wohl auf die Uneinheitlichkeit Schlüsse gezogen werden können, aber nicht umgekehrt aus der verhältnismäßig einfach zu ermittelnden Uneinheitlichkeit auf die Molekulargewichtsverteilung.

D. Experimenteller Teil

1. Das Ausgangsmaterial

Als Versuchsmaterial diente eine nordamerikanische Baumwolle (american upland cotton good middling blue stained), aus der durch Bäuchen, Waschen und Bleichen Standardzellulose[9]) hergestellt wurde.

a) Bäuchen: 300 g Baumwolle, die von Verunreinigungen und Samenschalen befreit war, wurde 6 Std. bei 2—3 Atm. Dampfdruck in 2,5proz. Natronlauge gekocht und nach Abkühlung über Nacht mit Wasser gespült.

b) Waschen: Zur Entfernung letzter Reste an Fett- und Waschsubstanzen aus dem Bäuchgut wurde dieses in 8 l Harzseifenlösung (10 g NaOH und 5 g Kolophoniumharz im Liter) im Wasserbad 5 Std. lang unter kräftigem Durcharbeiten der Baumwolle erhitzt. Am Schluß des Waschprozesses wurde zunächst die Hauptmenge der jetzt bräunlichen Seifenlösung durch heißes dest. Wasser verdrängt, in heißer verdünnter Natronlauge (½proz.) tüchtig ausgeknetet und schließlich mit destilliertem Wasser bis zur Neutralreaktion ausgewaschen.

---

[7]) G. V. Schulz, J. makromol. Chem. **1**, 131 (1943).

[8]) E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **52**, 1 (1942).

[9]) K. Hess, Die Chemie der Zellulose, 360 (Leipzig 1928); vgl. auch Carl Schubert, Diplomarbeit (Dresden 1930).

Nach dem Abschleudern der Hauptmenge des Wassers wurde die gereinigte Baumwolle an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet.

c) Abbau (gleichzeitig Bleichen): Um für die Untersuchungen ein Zellulosepräparat mittleren Polymerisationsgrades zu erhalten, wurde die Baumwolle einem Abbauprozeß unterworfen:

100 g der gebäuchten und gewaschenen, luftgetrockneten Baumwolle wurden unter häufigem Rühren in 5 l alkalischer Wasserstoffperoxydlösung (20 g NaOH und 10 g H_2O_2 im Liter) ohne katalytische Zusätze bei 20° bis 22°C 20 Stunden behandelt[10]). Anschließend wurde mit fließendem destilliertem Wasser 8 Std. bis zur Neutralität gewaschen, das Wasser abzentrifugiert, und das Zellulosematerial an der Luft getrocknet.

Analyse:

Aschegehalt	= 0,12%
DP in Cuoxam	= 296
DP des Nitrates in Azeton	= 350

2. Nitrierung der Zellulose

Um einen hydrolytischen Abbau zu vermeiden, wie er bei Benutzung von Schwefelsäure-Salpetersäure-Wassermischung nicht auszuschließen ist, wurde die Nitrierung mit einem Nitriergemisch aus Salpetersäure, Phosphorsäure und Phosphorpentoxyd nach H. Dolmetsch und F. Reinecke[1]) durchgeführt (vgl. auch H. Staudinger und R. Mohr[11]).

82,6 g während 20 Std. bei 50° getrockneter Zellulose wurden mit 5 l Nitriersäure der Zusammensetzung:

100 Gew. Tle. 83proz. Phosphorsäure (spez. Gew. 1,70)
114 Gew. Tle. Phosphorpentoxyd
140 Gew. Tle. rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52)

bei 20° eine Stunde nitriert (Flottenverhältnis 1 g Zellulose auf 60 cm³ Nitriermischung). Zur guten Durchmischung und Faserverteilung wurde von 10 zu 10 Minuten geschüttelt. Nach beendeter Nitrierung wurde auf einer Porzellannutsche abgesaugt und abgepreßt, wobei auf Schnelligkeit der Operation besonderer Wert gelegt wurde. Das Fasergut wurde alsdann in 5 l eisgekühlte 50proz. Essigsäure getan, um es von der noch anhaftenden Nitrierlösung zu befreien, und mit Leitungswasser nachgewaschen.

Zur Stabilisierung[12]) wurde die Nitrozellulose 36 Std. mit fließendem Leitungswasser und 12 Std. mit destilliertem Wasser gewaschen, anschließend 5 Stunden lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad mit 4 l Methanol ausgekocht und mit frischem Methanol einige Male nachgewaschen.

Das Präparat wurde methanolfeucht aufbewahrt.

Ausbeute:

145 g Nitrozellulose
Stickstoffgehalt = 13,6%

3. Die Fraktionierung

Das gewogene Zellulosenitrat wurde in Jenaer Glasflaschen in Azeton (DAB 6) zu einer höchstens 1proz. Lösung gelöst. Die Verwendung von Jenaer Glas empfiehlt sich nach G.V. Schulz[13]), der festgestellt hat, daß die Nitrozellulose empfindlich gegen das Alkali des Glases ist. Ist man jedoch gezwungen, die Fraktionierung in Gefäßen gewöhnlichen Glases durchzuführen, so dämpft man die Gefäße vor Benutzung ca. 3 Std. mit Wasserdampf aus. Nach dieser Vorsichtsmaßnahme konnte keine Verseifung des Zelluloseesters nachgewiesen werden. Weiterhin wurde auch keine Lichtempfindlichkeit der Nitrozelluloselösungen gegen diffuses Tageslicht festgestellt, denn die Viskosität einer Lösung, die 5 Tage dem Tageslicht ausgesetzt war, blieb unverändert. Für die Konzentrationsbestimmung des Zellulosenitrates in Azeton wurden zwei Proben zu 10 cm³ entnommen und die eingetrockneten Mengen ausgewogen.

Ohne sich vorher durch die langwierige Filtration zur Entfernung der geringfügigen Verunreinigungen (Staub, nicht durchnitrierte Fasern) aufhalten zu lassen, wurde die auf 20°C temperierte Lösung fraktioniert. Es wurde zunächst destilliertes Wasser (etwa 8—9 Vol. % der Azetonmenge) in größeren Portionen zur Zelluloselösung zugefügt und durch Schütteln und Schwenken die ausgefällten Klümpchen wieder in Lösung gebracht. Der letzte Teil des Fällungsmittels wurde mittels einer Bürette zur ständig in Bewegung gehaltenen Flüssigkeit zugetropft. Es wird auf diese Weise schließlich ein Punkt erreicht, bei dem die mit jedem Wassertropfen entstehenden Wolken durch Schütteln nicht mehr gelöst werden, und die schwach trübe Lösung zu opaleszieren anfängt. Durch Zutropfen von weiterem Fällungsmittel —

[10]) Vgl. H. Staudinger u. J. Jurisch, Ver. Z. Zellwolle, Kunstseide u. Seide **44**, 375 (1939).
[11]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
[12]) K. Heß u. C. Trogus, Z. Angew. Chem. **45**, 104 (1942).
[13]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936).

etwa 1—5% der bisher insgesamt angewandten Menge — wurde die erste Fraktion ausgefällt. Da die Ausfällung sicherlich nicht gleichmäßig durch das Zutropfen des Wassers vor sich gegangen war, wurde der Niederschlag durch leichtes Anwärmen wieder in Lösung gebracht, durch allmähliches Abkühlen wieder ausgefällt, und schließlich das Gefäß zur Temperaturangleichung in einen Thermostaten von 20°C gebracht. Über Nacht hatte sich die Fraktion dann weitgehend abgesetzt und bildete vielfach einen gelartigen Bodenkörper. Die darüberstehende Flüssigkeit wurde je nach Beschaffenheit des Ausgefällten abgegossen oder abgehebert und stand für die weitere Aufteilung in Fraktionen zur Verfügung.

Bisweilen jedoch bilden sich bei der Fällung keine kleinen sich schnell absetzenden Tropfen, sondern es entsteht ein flockiger mehr oder weniger voluminöser Niederschlag. In diesen Fällen wurde die klare Lösung abgehebert und der Bodensatz unter Zuhilfenahme einer großen Laboratoriumszentrifuge abgetrennt.

Die Fraktion wurde alsdann in Azeton zu einer ziemlich konzentrierten viskosen Lösung aufgelöst, in dünnem Strahl in destilliertes Wasser eingerührt und somit die Nitrozellulose wieder ausgefällt. Auf diese Weise wurden lockere, faserige und homogene Präparate erhalten. Da die erste Fraktion sämtliche Verunreinigungen mitfällt, die mengenmäßig allerdings sehr klein sind, muß in diesem Fall die Lösung vor der Umfällung filtriert werden.

In der geschilderten Weise wurden alle weiteren Fraktionen durch schrittweise Zugabe von Wasser ausgefällt und weiter behandelt. Die niederen Fraktionen neigen manchmal dazu, bei der Ausfällung eine kolloide trübe Lösung zu bilden. Durch Zusatz von etwas Elektrolyt (KNO_3) wurde jedoch leicht Koagulation und schnelles Absetzen des Niederschlages erreicht. Die letzte Fraktion mit den kleinsten Polymerisationsgraden, die auch durch große Mengen Wasser nicht mehr gefällt werden konnten, fiel beim Abdampfen des Azetons an. Die Bezeichnungen der Präparate und der einzelnen Fraktionierungen geschah nach folgendem Schema:

Das Ausgangsmaterial vom DP = 350 wurde als Präparat B_0 bezeichnet. B_0 wurde in zwei gleichen Fraktionierungen B_1 und B_2 in je 8 Fraktionen aufgeteilt, die in sich fraktionsweise zusammengefaßt B_3 ergab. So setzt sich z. B. B_3 Fr. VII aus den beiden Fraktionen B_1 Fr. VII und B_2 Fr. VII zusammen.

Die Weiterfraktionierung beispielsweise von B_3 Fr. VII wurde als Versuchsreihe C VII mit den Fraktionen 1—8 bezeichnet.

Die Weiterfraktionierung der C-Serie wurde mit D gekennzeichnet. Die Aufteilung z. B. des Präparates C V Fr. 5 ergibt die Fraktion D V/5 Frakt. I—VII.

Die Ordnungszahlen der einzelnen Fraktionen wurden nicht in der Reihenfolge, wie sie beim Fraktionieren anfallen, zugeteilt, sondern es wurde die letzte Fraktion als Fraktion Nr. 1 beziffert, die vorletzte als Nr. 2 usw., sodaß die Fraktionen nach steigendem Polymerisationsgrad durchnumeriert sind.

Zur besseren Übersicht sind die Fraktionierungen und die Präparate in folgendem Schema dargestellt (s. S. 100).

4. Die viskosimetrischen Polymerisationsgradbestimmungen

Als Viskosimeter dienten Kapillarviskosimeter nach Wi. Ostwald mit folgenden Abmessungen:

Kapillarradius ca.: 0,15 mm
Kapillarlänge ca.: 90 mm
Ausflußvolumen ca.: 0,5 cm^3
Durchlaufzeit von Azeton: ca. 100 sec.

Die Hagenbach-Korrektur wurde nicht berücksichtigt, da sie bei dieser Viskosimeterabmessung gering ist.

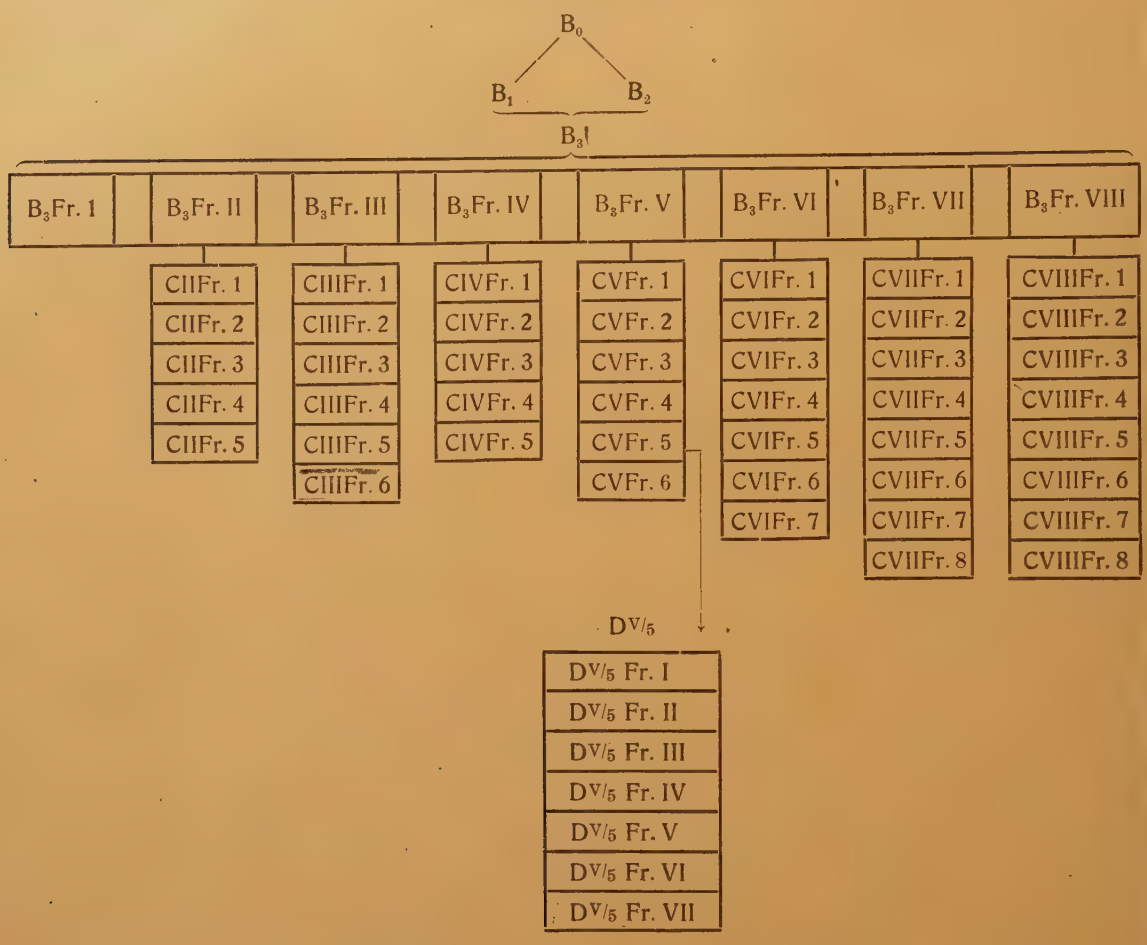
Die Messungen wurden in einem Thermostaten bei einer Temperatur von 20° ± 0,01° C durchgeführt.

Die im Hochvakuum über P_2O_5 getrockneten Nitrozelluloseproben wurden in Schliff-Erlenmeyerkolben eingewogen* (Einwaage nicht unter 20 mg) und in einer genau abgemessenen Azetonmenge (purissimum Merck) gelöst. Die Volumenzunahme durch die Nitrozellulose ebenso wie der minimale Unterschied in der Dichte zwischen reinem Lösungsmittel und Lösung wurden vernachlässigt.

Zur Füllung der Viskosimeter diente eine konstante Menge Lösung von 4 ccm. Die Lösungen wurden durch Glasfilter G 2 von Schott und Gen. filtriert, wobei auf sorgfältigen Verschluß der Gefäße geachtet wurde, um Konzentrationsänderungen durch Verdunsten zu vermeiden. Stets wurde die Viskosität mit zwei verschiedenen Viskosimetern ermittelt, wobei die Durchflußzeit mit Präzisionsstoppuhren bestimmt wurde. Jeder Meßwert ist ein Mittelwert aus fünf Stoppungen.

*) Wägefehler ± 0,01 mg.

Fraktionsschema



5. Die osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen

Die Bestimmungen des osmotischen Drukkes der Nitrozellulose in Azeton geschah in Osmometern mit Gleichgewichtseinstellung nach G. V. Schulz[14]). Als Membranen dienten Ultrazellafilter „feinst" der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Die Osmometergefäße befanden sich in einem Thermostaten von 20° ± 0,01° C. Die Steighöhen wurden über einen längeren Zeitraum von einer Woche beobachtet. Weder ein systematischer Abfall der Steighöhe, noch eine Konzentrationserniedrigung in der Zelle konnte festgestellt werden. Die Diffusion der Anteile mit kleinem Molekulargewicht durch eine einmal gut ausgewählte Membran scheint demnach ohne Bedeutung zu sein.

6. Die Stickstoffbestimmung

Für die Stickstoffbestimmungen kommt wegen der oftmals kleinen Substanzmengen eine Halbmikromethode in Betracht. Die bekannte Methode nach Schulze-Tiemann, die als Makromethode recht brauchbare Werte liefert und vor allem sehr einfach durchzuführen ist, liefert als Halbmikrobestimmung nach unserer Erfahrung sehr streuende Werte, im Gegensatz zu Fivian[15]), der gute Ergebnisse erhält. Bessere Resultate erzielt man mit dem schlauchlosen Nitrometer für halbmikrochemische Arbeitsweise von Berl und Mitarbeitern[16]), das nach genügender Einarbeitung gute Ergebnisse liefert:

Substanz	% N theoret	% N gefunden nach Lunge-Berl Halbmikro	% N gefunden n. Schulze-Tiemann Makro
KNO_3	13,85	—	13,57
	"	—	13,62
Nitrozellulose Nr. 1	—	13,24	13,00
	—	13,16	12,92
Nitrozellulose Nr. 2	—	13,70	13,58
	—	13,78	13,54

[14]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **176**, 317 (1936).

[15]) W. Fivian, Dissertation (Bern 1939).

[16]) E. Berl, K. Hofmann u. R. Bemmann, Chem. Fabrik **32**, 359 (1929).

E. Versuchsergebnisse

1. Die Kettenlängenverteilung in den Fraktionen einer polymolekularen Substanz (Nitrozellulose)

Zur Gewinnung größerer Mengen der einzelnen Fraktionen, die zur Untersuchung ihrer Kettenlängenverteilung und zur Darstellung größerer Quantitäten möglichst monomolekularer Präparate benötigt wurden, wurde, wie bereits erwähnt, das Ausgangsmaterial B_0 in zwei Ansätzen B_1 und B_2 unter gleichen Versuchsbedingungen durchfraktioniert. Die Versuchsdaten sind in der Tabelle 1 angegeben. Man erkennt, daß die Fraktionierung in beiden Fällen mit nur geringen Abweichungen gleich verlaufen ist, und daß daher die entsprechenden Fraktionen von B_1 und B_2 zusammengefaßt werden können.

Da bei der Fraktionierung Substanzverluste eintreten, müssen die gefundenen Fraktionsmengen korrigiert werden. Meist wird der Substanzverlust gleichmäßig auf alle Fraktionen verteilt. Jedoch erhält man exaktere Werte, wenn den Fraktionen von der zuerst ausgefällten bis zur letzten ein steigender Verlust zugeordnet wird. (Vgl. untenstehendes Korrekturdiagramm.)

Fraktionierung C III

Ausgangsmenge	13,40 g
Gesamtmenge der Fraktionen . .	12,50 g
Mittlerer Substanzverlust	6,7 %

Aus dem Diagramm ergibt sich der Substanzverlust z. B. der

5. Fraktion zu 3,3%
1. Fraktion zu 12,2%

Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung der Ausgangsfraktionen, die aus den Ansätzen B_1 und B_2 gewonnen wurden. In dieser Tabelle wie in den folgenden Tabellen 3—9 sind in Spalte 1 die Fraktionen nach steigenden Polymerisationsgraden aufgeführt, also in umgekehrter Reihenfolge wie sie bei der Fraktionierung erhalten werden. In der zweiten Spalte sind die Massen der Fraktionen in g und in der dritten Spalte die prozentualen Anteile angegeben. Die Werte der integralen Verteilungsfunktion J (P) in der vierten Spalte wurden, wie oben beschrieben, durch Summierung der Prozentzahlen aus Spalte 3 gebildet.

Im zweiten Teil der Tabellen sind die viskosimetrischen Daten eingetragen. Die Konzentration ist angegeben in g/l.

$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$, wobei η_{rel} der Quotient aus der Durchlaufzeit der Lösung und der des Lösungsmittels ist.

Der Polymerisationsgrad P wurde mit Hilfe folgender Beziehung von H. Staudinger[17]) berechnet:

$$P = \frac{\lim_{c \to 0} \eta_{sp/c}}{K_m} \qquad (12)$$

Als K_m-Konstante wurde der Wert $11 \cdot 10^{-4}$ benutzt. Der Grenzwert von $\eta_{sp/c}$ bei der Konzentration C_0 wurde nach einer von G. V. Schulz u. F. Blaschke[18]) angegebenen Viskositätskonzentrationsformel berechnet:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_{sp/c}}{1 + K_\eta \eta_{sp}} \qquad (13)$$

Die Konstante K_η hat für Nitrozellulose in Azeton nach E. Husemann und G. V. Schulz[11]) den Wert 0,315.

Die beiden Werte für die Polymerisationsgradbestimmungen der Fraktionen in der vorletzten Spalte liegen in der Nähe des berechneten Mittelwertes, der aus mindestens vier Einzelmessungen ermittelt wurde. Die letzte Spalte gibt das Mittel des viskosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrades.

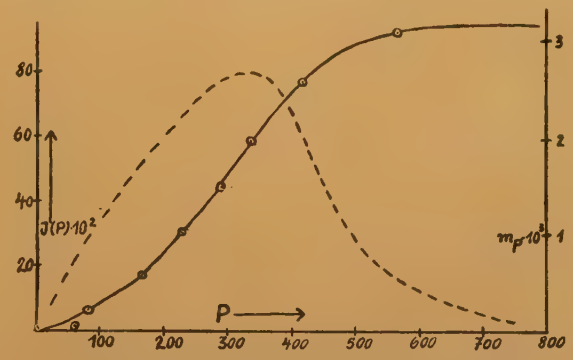


Abb. 1 Kettenlängenverteilg. des Ausgangsmaterials B_0 (DP = 350)
(– – – Massenverteilung m_P = rechte Ordinate;
—— Integr. Verteilung J(P) = linke Ordinate)

In der vorletzten Spalte sind nur zwei Werte für den Polymerisationsgrad angegeben, obgleich mindestens vier Bestimmungen durchgeführt wurden, daher entspricht „P Mittel" der letzten Spalte nicht in allen Fällen dem arithmetischen Mittel der beiden voranstehenden Werte. In den Abb. 1—8 sind die J (P)-Werte der integralen Kettenlängenverteilung und die m_P-Werte der Massenverteilung als Ordinaten gegen den viskosimetrisch ermittelten Polymerisationsgrad auf der Abszisse aufgetragen.

---

[17]) Vgl. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, 2. Aufl. (Braunschweig 1941).

[18]) G. V. Schulz u. F. Blaschke, J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

Abb. 1 gibt die integrale und die Massen-Verteilung der Polymerisationsgrade des Ausgangsmaterials B_0 wieder. Die J (P)-Funktion ergibt einen S-förmigen Kurvenverlauf, wie er nach G. V. Schulz häufig bei makromolekularen Stoffen gefunden wird. Die größte Steigung und der Wendepunkt der Kurve wird bei mittleren Polymerisationsgraden um $P = 330$ festgestellt. Die durch graphische Differentiation der integralen Verteilungskurven erhaltene Massenverteilungsfunktion stellt in ihrem Kurvenverlauf eine Maximumskurve dar. Der linke Kurvenast steigt stetig von $P = O$ bis zum Kurvenmaximum bei $P = 330$ an und fällt auf der rechten Seite ähnlich dem Schenkel einer Gaußschen Fehlerkurve ab.

Aus dem Kurvenverlauf der Massenverteilungsfunktion folgt, daß bei dieser oxydativ abgebauten Baumwolle die Menge Zellulosemoleküle um $P = 330$ am größten ist. Die Uneinheitlichkeit U nach Gl. 11 beträgt 0,55. Das Präparat ist demnach ziemlich uneinheitlich.

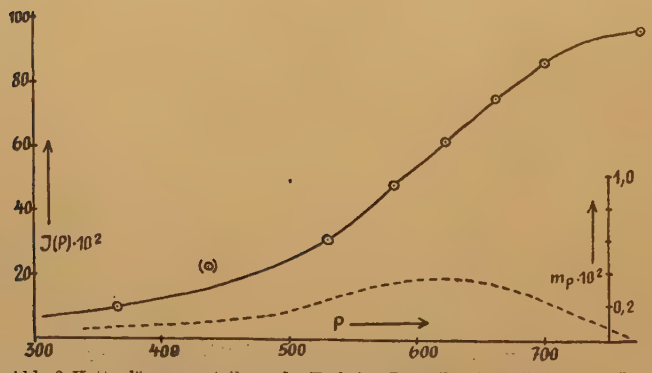


Abb. 2 Kettenlängenverteilung der Fraktion B_3 Fr. VIII (DP=567)
(– – – Massenverteilung m_P = rechte Ordinate;
—— Integr. Verteilung J (P) = linke Ordinate)

Die Kettenlängenverteilungen in den Fraktionen B_3 Fr. VIII bis F. II sind in den Abb. 2—8 graphisch dargestellt. Die integrale Verteilungskurve (ausgezogene Linie) der zuerst ausgefällten Fraktion B_3 Fr. VIII des Ausgangsmaterials in Abb. 2 hat wieder einen S-förmigen Verlauf. Die Massenverteilungsfunktion (kleingestrichelte Linie) wird demzufolge durch eine Maximumkurve, die einer Gaußschen Fehlerkurve ähnelt, dargestellt. Das Maximum dieser Kurve ist etwas nach höheren Polymerisationsgraden hin verschoben. Beim Ausgangsmaterial war es umgekehrt. Dort lag das Maximum der m_P-Kurve in Richtung kleinerer Polymerisationsgrade.

Die Kurvenverläufe sind bei B_3 Fr. VIII noch sehr flach, ein Zeichen dafür, daß die Polymerisationsgrade sich noch über ein sehr breites Band erstrecken, mit anderen Worten, daß die Fraktion noch verhältnismäßig uneinheitlich ist. Im übrigen wird jedoch die Voraussetzung eines symmetrischen Aufbaus recht genau von der Fraktion B_3 Fr. VIII erfüllt.

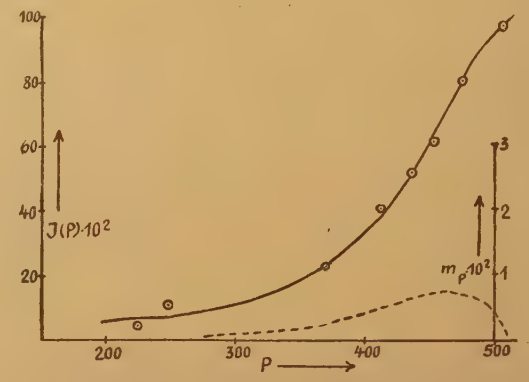


Abb. 3 Kettenlängenverteilung der Fraktion B_3 Fr. VII (DP=419)
(– – – Massenverteilung m_P = rechte Ordinate;
—— Integr. Verteilung J (P) = linke Ordinate)

Die integrale Kettenlängenverteilungskurve der Fraktion VII des Ausgangsmaterials B_0 in Abb. 3 zeigt immer noch einen, wenn auch nicht mehr so gleichförmigen S-artigen Verlauf. Die Massenverteilungskurve hat ein gegenüber der Fraktion VIII ziemlich auffällig nach höheren Polymerisationsgraden hin verschobenes Maximum. Daraus ist zu entnehmen, daß die statistische Polymerisationsgradverteilung nicht mehr symmetrisch ist.

In Abb. 4 ist die Kettenlängenverteilung von B_3 Fr. VI graphisch dargestellt. Die J (P)-Kurve (ausgezogene Linie) steigt von

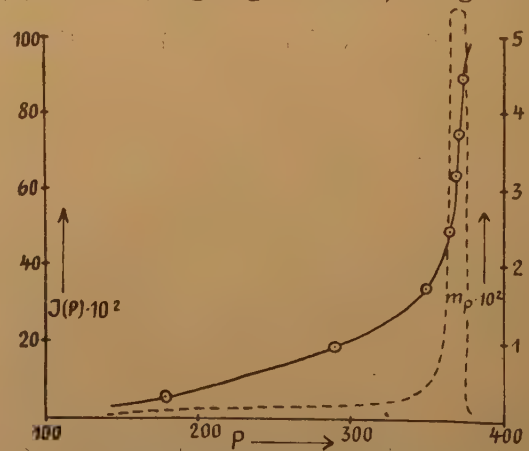


Abb. 4 Kettenlängenverteilung der Fraktion B_3 Fr. VI (DP = 336)
(– – – Massenverteilung m_P = rechte Ordinate;
Integr. Verteilung J (P) = linke Ordinate)

P = 100 bis P = 380 stetig an und ist konkav gekrümmt. Ob die geringfügige Abbiegung am rechten Kurvenende in Richtung größerer Polymerisationsgrade reell ist, oder der Kurvenverlauf sich bis zum J (P)-Wert 1 gradlinig fortsetzt, bleibt dahingestellt und ist zur Beurteilung der Kurven gleichgültig. Die Steigung der integralen Verteilungskurven zwischen den P-Werten 360 und 375 ist beträchtlich. Entsprechend wird auch gemäß der m_P-Kurve (kleingestrichelte Linie) $^2/_3$ der Masse der Fraktion bei Polymerisationsgraden zwischen 360 und 375 gefunden, während sich der Rest der Fraktion in der Hauptsache aus kleineren Polymerisationsgraden zusammensetzt. Die Kettenlängen sind bei Fraktion B_3 VI also keineswegs symmetrisch um den gemessenen DP der Fraktion verteilt. Zwei Drittel der Fraktion besitzen eine nahezu monomolekulare Zusammensetzung (die Fraktion C VI 7, 6, 5 und 4), das restliche Drittel der Fraktion ist polymolekular.

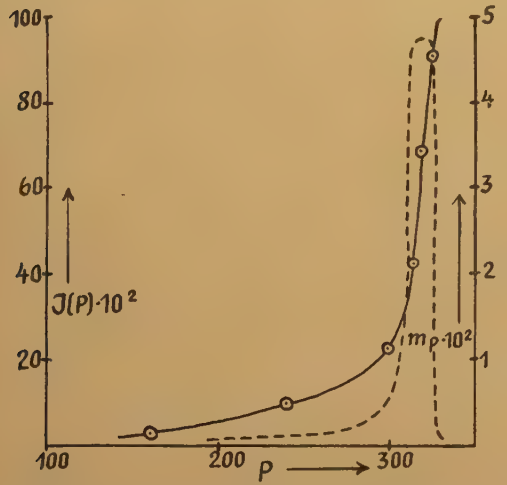


Abb. 5 Kettenlängenverteilung der Fraktion B_3 Fr. V (DP = 290
(– – – Massenverteilung m_P = rechte Ordinate;
Integr. Verteilung J(P) = linke Ordinate)

Für die restlichen Fraktionen B_3 Fr. V—II (vgl. Abb. 5—8) werden ähnliche Verhältnisse gefunden wie bei der Fraktion B_3 Fr. VI. Der allgemeine Verlauf der J (P)-Kurven ist der gleiche, jedoch nimmt die Steigung des rechten Teiles der Kurve von Fraktion V—II kontinuierlich ab. Entsprechend besitzen die m_P-Kurven ein von Fraktion V—II niedriger werdendes Maximum. Die Breite nimmt dementsprechend in gleicher Weise zu. Für die Massenverteilung der Polymerisationsgrade wird das gleiche wie bei der Fraktion B_3 Fr. VI gefunden. Etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Masse umfassen ein schmales Band der Polymerisationsgrade. Das restliche Drittel bis Viertel verteilt sich über einen großen Bereich an verschiedenen in der Hauptsache kleineren Polymerisationsgraden.

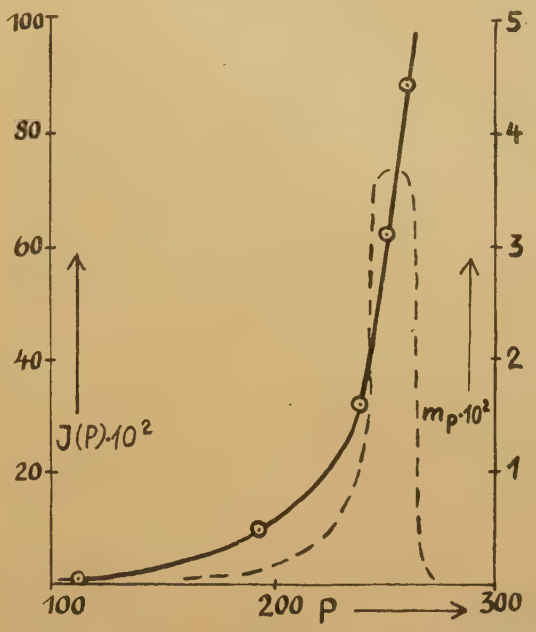


Abb. 6 Kettenlängenverteilung der Fraktion B_3 Fr. IV (DP = 230)
(– – – Massenverteilung m_P = rechte Ordinate;
Integr. Verteilung J(P) = linke Ordinate)

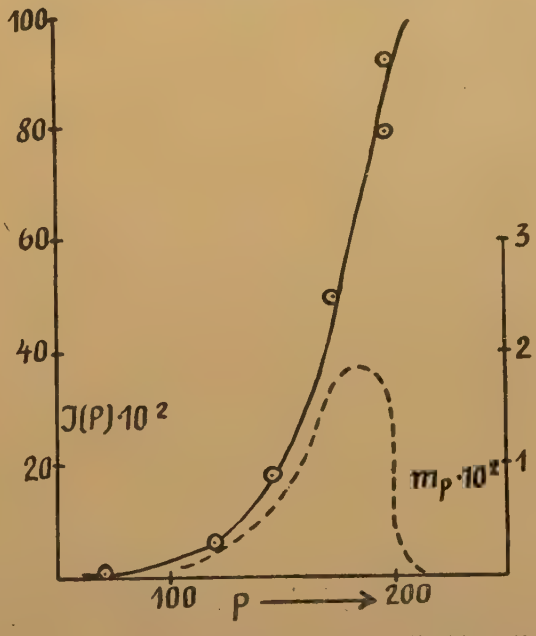


Abb. 7 Kettenlängenverteilung der Fraktion B_3 Fr. III (DP = 166)
(– – – Massenverteilung m_P = rechte Ordinate;
Integr. Verteilung J(P) = linke Ordinate)

2. Die Uneinheitlichkeit der Präparate

Im folgenden soll die Uneinheitlichkeit des Ausgangsproduktes und der Fraktionen dis-

kutiert werden: Die Einheitlichkeit der einzelnen Fraktionen ist verschieden. Als Maß der Uneinheitlichkeit wird die oben diskutierte Formel benutzt:

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

Der Gewichtsdurchschnitt M_w und das Zahlenmittel M_n können aus der Massenverteilung graphisch ermittelt werden. Als Beispiel sei die Fraktionierung B_3 Fr. III unter Heranziehung von Abb. 7 ausgewertet:

M_i	$n_i M_i$	$n_i \cdot 10^2$	$n_i \cdot M_i^2$
90	0,1	0,11	9
115	0,3	0,26	34
150	1,0	0,71	140
156	1,0	0,64	156
169	1,5	0,89	254
181	1,8	1,00	326
193	1,7	0,88	328
205	0,1	0,05	20

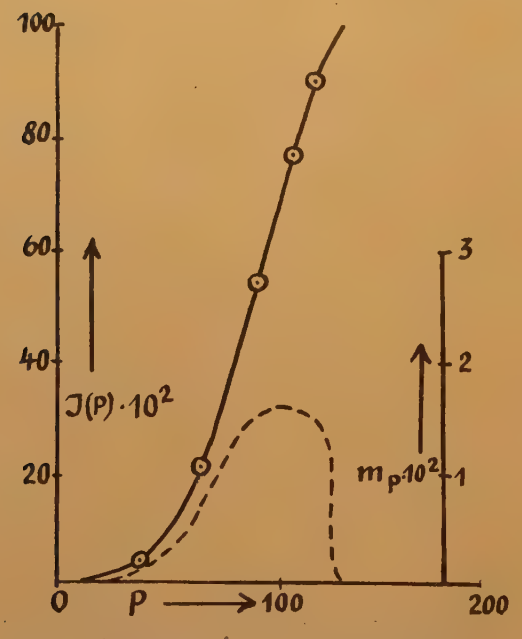


Abb. 8 Kettenlängenverteilung der Fraktion B_3 Fr. II (DP = 83) (— — — Massenverteilung m_P = rechte Ordinate; Integr. Verteilung J(P) = linke Ordinate)

$$\Sigma n_i \cdot M_i = 7{,}5 \quad M_w = \frac{n_i \cdot M_i^2}{n_i \cdot M_i} = 169$$

$$\Sigma n_i \cdot 10^2 = 4{,}54 \quad M_n = \frac{n_i \cdot M_i}{n_i} = 165$$

$$\Sigma n_i \cdot M_i^2 = 1270$$

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 = 0{,}024$$

M_i ist ein mittlerer Polymerisationsgrad zwischen M_1 und M_2; $n_i \cdot M_i$ ist das Flächenstück, das durch die Ordinate bei M_1 und M_2, die m_P-Kurve und die Abszisse begrenzt wird. n_i wird durch Division der Fläche $n_i \cdot M_i$ durch M_i erhalten. $n_i \cdot M_i^2$ durch Multiplikation der Fläche $n_i \cdot M_i$ mit M_i.

Auf diese Weise werden die folgenden U-Werte für die Fraktionen B_3 Fr. VIII bis Fr. II und für das Ausgangsmaterial B_0 ermittelt:

$U(B_0) = 0{,}55$
$U(B_3\ \text{Fr. VIII}) = 0{,}040$
$U(B_3\ \text{Fr. VII}) = 0{,}025$
$U(B_3\ \text{Fr. VI}) = 0{,}025$
$U(B_3\ \text{Fr. V}) = 0{,}006$
$U(B_3\ \text{Fr. IV}) = 0{,}005$
$U(B_3\ \text{Fr III}) = 0{,}024$
$U(B_3\ \text{Fr. II}) = 0{,}10$

Man sieht, durch einmaliges Fraktionieren werden aus einem recht uneinheitlichen Material ziemlich einheitliche Fraktionen erhalten. Die noch bestehende Uneinheitlichkeit bei den mittleren und letzten Fraktionen wird bei der Fällung — wie das Diagramm zeigt — durch die mitgerissenen Zellulosemoleküle niederen Polymerisationsgrades hervorgerufen. Bei oberflächlichem Betrachten der Kettenlängenverteilungsdiagramme kann man die Uneinheitlichkeit eines polymolekularen Stoffes nicht beurteilen und kommt leicht zu Fehlschlüssen: Die Fraktionen B_3 Fr. VII, B_3 Fr. VI und B_3 Fr. III haben die gleiche Uneinheitlichkeit U = 0,025. Man wäre jedoch durch Betrachten der Massenverteilungskurve dazu geneigt, B_3 Fr. III gegenüber B_3 Fr. VII die größere Einheitlichkeit zuzuschreiben.

3. Prüfung des durch einfache Fraktionierung erhaltenen Kettenlängendiagramms

Im ersten Fall der einfachen Fraktionierung wurde die J (P)-Kurve aus 8 Fraktionen ermittelt (vgl. Tabelle 2), im zweiten Fall aus 46 Fraktionen. In Tabelle 10 sind die 45 Unterfraktionen und die Fraktion B_3 Fr. 1 eingetragen, geordnet nach Polymerisationsgraden von 50 zu 50 Einheiten. Spalte 3 enthält den Polymerisationsgrad P_w, der durch Gewichtsmittlung erhalten wurde. Spalte 4 gibt den prozentualen Gewichtsanteil der Fraktion an, bezogen auf das Ausgangsmaterial B_0 (142,2 g). In Spalte 5 sind die zugehörigen J (P)-Werte eingetragen.

In Abb. 9 sind zum Vergleich sämtliche Werte der integralen Verteilungsfunktion eingezeichnet, wobei die Kurve durch die 8 Werte der einfachen Fraktionierung gelegt wurde.

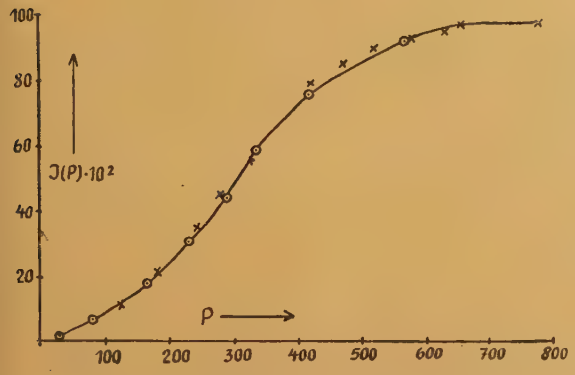


Abb. 9 Integrale Verteilungsfunktion des Ausgangsmaterials (DP = 350; 8 Fraktionen o, 46 Fraktionen x)

Es ist ersichtlich, daß kein wesentlicher Unterschied zwischen den Verteilungsfunktionen, ermittelt aus 8 und aus 46 Fraktionen besteht. Dieses Beispiel beantwortet die Frage, ob die Anzahl der Fraktionen einen Einfluß auf die experimentell ermittelte Kettenlängenverteilungsfunktion hat. Es ergibt sich, daß für ein recht uneinheitliches Material vorliegender Kettenlängenverteilung 7—8 annähernd gleichgroße Fraktionen ausreichen, um ein richtiges Diagramm zu erhalten. Diese Feststellung ist bemerkenswert, weil die Voraussetzung eines symmetrischen Aufbaues der Fraktionen meist nicht erfüllt ist.

4. Bestimmung der K_m-Konstante für Nitrozellulose in Azeton

Für die Bestimmung der Staudingerschen K_m-Konstante für Zellulosetrinitrat in Azeton wurden neben den viskosimetrischen Messungen außerdem die Polymerisationsgrade auf osmotischem Wege bestimmt. Durch die wiederholte Fraktionierung der Nitrozellulose lag eine große Anzahl zum Teil sehr einheitlicher Präparate vor, die für diese Bestimmung Verwendung finden konnten.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, daß für das Molekulargewicht einer monomolekularen Substanz sowohl bei Gewichtsmittelung als auch bei Zahlenmittelung der gleiche Wert gefunden wird. Da bei einer viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung der Gewichtsdurchschnitt des Molekulargewichts bzw. des Polymerisationsgrades ermittelt wird, die osmotische Molekulargewichtsbestimmung dagegen das Zahlenmittel liefert, somit beide Methoden an einer einheitlichen Substanz gleiche Werte ergeben müssen, kann man durch vergleichende Messungen an einem solchen Material die K_m-Konstante berechnen. Osmotische Messungen wurden an dem sehr uneinheitlichen Ausgangsmaterial B_0, an den weitgehend einheitlichen Fraktionen B_3 Fr. III, B_3 Fr. IV und B_3 Fr. V und an den schon sehr einheitlichen Unterfraktionen C IV Fr. 4, C V Fr. 5, C V Fr. 4 durchgeführt.

Das Molekulargewicht wurde aus den gemessenen osmotischen Drucken nach der Methode von Wo. Ostwald[19]) ermittelt. Trägt man den reduzierten osmotischen Druck (p/c) als Ordinate gegen die Konzentration c als Abszisse auf und extrapoliert auf $c \to O$, so ist der Wert des Ordinatenabschnittes $= RT/M$, denn

$$\lim_{c \to 0} (p/c) = \frac{RT}{M} \qquad (14)$$

In Tabelle 11 sind die osmotischen Meßergebnisse zusammengefaßt. In Spalte 1 sind die Konzentrationen c in g pro l und in Spalte 2 die Steighöhen in mm Azeton angegeben. Spalte 3 jeder Tabelle enthält den berechneten p/c-Ausdruck (p in Atm.).

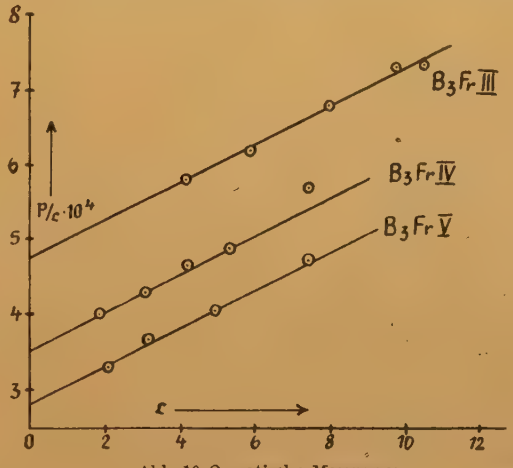


Abb. 10 Osmotische Messungen

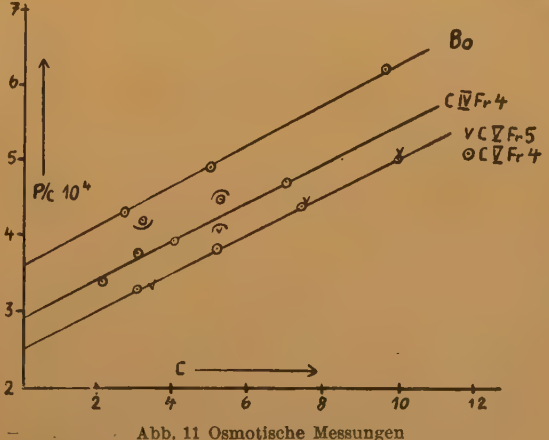


Abb. 11 Osmotische Messungen

[19]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 49, 60 (1929).

In den Abb. 10 und 11 sind die Meßergebnisse zur Ermittlung des Grenzwertes lim(p/c) eingetragen und zwar der reduzierte osmotische Druck (p/c) auf der Ordinate gegen die Konzentration c als Abszisse. Die einzelnen Meßpunkte können in Übereinstimmung mit K. H. Meyer u. E. Wolff[20]) durch parallele Geraden verbunden werden. Für die Fraktionen C V Fr. 5 und C V Fr. 4 fallen die (p/c)-c-Linien zusammen.

In der Tabelle 12 sind die graphisch ermittelten lim (p/c)-Werte, die Stickstoffgehalte der Fraktionen, das Molekulargewicht eines Grundmoleküls, das osmotisch ermittelte Molekulargewicht, der osmotische Polymerisationsgrad und der mit $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$ berechnete viskosimetrische Polymerisationsgrad der Fraktionen eingetragen. Der Vergleich der beiden Polymerisationsgrade P osmotisch und P viskosimetrisch zeigt, daß die K_m-Konstante $= 11 \cdot 10^{-4}$ im Wert etwas zu hoch liegt. Es sei aber hervorgehoben, daß der viskosimetrische Polymerisationsgrad meist höher und nur im Grenzfall bei $U = 0$ gleich dem osmotischen Polymerisationsgrad ist.

Die K_m-Konstante wurde mit Hilfe der Staudingerschen Formel berechnet:

$$\lim_{c \to 0} \eta_{sp}/c = K_m \cdot P \qquad (15)$$

Die berechneten K_m-Werte sind neben den osmotisch ermittelten Polymerisationsgraden, dem viskosimetrischen Grenzwert ($\lim \eta_{sp/c}$) und der Uneinheitlichkeit der Präparate) in Tabelle 13 zusammengestellt. Als Mittelwert für die K_m-Konstante bei der Uneinheitlichkeit Null ergibt sich:

$$K_m = 10{,}2 \cdot 10^{-4} \pm 4\%$$

Dieser Wert, wie auch der für eine unfraktionierte oxydativ abgebaute Nitrozellulose, steht in guter Übereinstimmung mit den Werten, die E. Husemann und G. V. Schulz[8]) bei vergleichenden osmotischen und viskosimetrischen Messungen gefunden haben ($10{,}2 \cdot 10^{-4} \pm 3{,}2\%$ für fraktionierte Zellulosenitrate). Während die genannten Autoren für die vergleichenden Untersuchungen nach ihren Angaben nicht vollständig einheitliche Substanzen benutzt haben, wurden hier praktisch monomolekulare Nitrozellulosen mit U-Werten $< 0{,}006$ verwendet. Die Übereinstimmung ist trotzdem bemerkenswert. Dagegen ermitteln Blaker, Badger und Noyes[21]) die K_m-Konstante für eine Nitrozellulose mit 13,4% N zu $9{,}39 \cdot 10^{-4}$

[20]) K. H. Meyer u. E. Wolff, Kolloid-Z. **89**, 195 (1939).

Zusammenfassung

Es wird die Kettenlängenverteilung in den Fraktionen einer fraktionierten polymolekularen Substanz (oxydativ abgebaute Nitrozellulose) untersucht.

Es wird festgestellt, daß die Kettenlängen in den Fraktionen meist nicht symmetrisch um den gemessenen Polymerisationsgrad verteilt sind. Eine Fraktion setzt sich im allgemeinen aus einem Hauptteil eines annähernd einheitlichen Stoffes und einem kleineren Anteil eines uneinheitlichen Stoffes mit niederen Polymerisationsgraden zusammen.

Es werden die Massenverteilungskurven für die Bestimmung der Uneinheitlichkeit einer polymolekularen Substanz herangezogen. Es wird gezeigt, daß im Falle einer oxydativ abgebauten Zellulose die Zerlegung in 7—8 Fraktionen durch fraktionierte Fällung zur Bestimmung der Verteilungsfunktion genügt.

Es wird die K_m-Konstante nach Staudinger für molekulareinheitliche Trinitrozellulose in Azeton zu $10{,}2 \cdot 10^{-4} \pm 4\%$ bestimmt.

Die vorliegende Arbeit wurde 1944 bis Anfang 1945 im Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden (Direktor: Prof. Dr. W. Schramek) ausgeführt. Die Verfasser danken auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Schramek für die Förderung und das Interesse an dieser Arbeit.

Tabelle 1

Fraktion	Menge der Fraktion in g		Polymerisationsgrad*)	
	B_1	B_2	B_1	B_2
I	1,80	1,33	34	30
II	4,77	6,70	82	85
III	7,89	9,50	155	177
IV	9,92	9,42	228	228
V	7,87	9,50	290	303
VI	12,25	10,15	324	352
VII	14,38	12,50	398	413
VIII	9,79	9,40	557	566

Fraktionierung von B_0 in den Ansätzen B_1 und B_2

$B_1 = 70{,}1$ g in 7,0 l Azeton

$B_2 = 72{,}2$ g in 7,2 l Azeton

[21]) Blaker, Badger u. Noyes J. Phys. Colloid Chem. **51**, 574 (1947).

*) In dieser und in den folgenden Tabellen mit der Konstante $K_m = 11 \cdot 10^{-4}$ berechnet.

Tabelle 2

Zusammenfassung von B_1 und B_2 Konz.: 10 g in 1 l Azeton

Fraktion	Menge der Fraktion			Viskosimetrische Messdaten			
	g	% Korr.	$J(P) \cdot 10^2$	c	$\eta_{sp/c}$	P	P Mittel
I	2,13	2,4	1,2	2,216	0,0383	34	34
II	11,17	8,5	6,7	1,311 1,294	0,0954 0,0942	84 83	83
III	17,39	13,0	17,4	1,368 1,182	0,1981 0,1957	166 166	166
IV	19,34	14,3	31,1	1,020 0,9630	0,2752 0,2723	230 229	230
V	17,37	12,7	44,6	0,7360 0,7990	0,3439 0,3473	290 290	290
VI	22,40	16,2	59,0	0,6003 1,2905	0,3970 0,4347	336 336	336
VII	26,88	19,3	76,8	0,5230 0,3428	0,4987 0,4840	419 418	419
VIII	19,19	13,6	93,2	0,3845 0,3960	0,6746 0,6752	567 566	567

Tabelle 3

Fraktionierung von B_3 Fraktion VIII, Konz.: 16 · 38 g in 1,9 l Azeton

1	3,12	19,8	9,9	0,5610 0,6315	0,4244 0,4413	359 369	364
2	0,70	4,3	22,1	0,4885 0,4735	0,5249 0,5088	442 430	436
3	2,40	15,0	31,7	0,4602 0,5985	0,6344 0,6558	528 530	529
4	2,45	15,3	46,9	0,6130 0,5410	0,7217 0,7039	575 571	573
5	2,06	12,8	60,9	0,4820 0,5065	0,7602 0,7708	619 624	621
6	1,92	11,9	73,3	0,5655 0,5685	0,8424 0,8320	666 658	662
7	1,94	12,0	85,2	0,4350 0,4125	0,8706 0,8521	707 698	703
8	1,46	8,9	95,7	0,4075 0,4145	0,9548 0,9620	774 776	775

Tabelle 4

Fraktionierung von B_3 Fraktion VII, Konz. 23,55 g in 2,5 l Azeton

1	1,98	8,6	4,3	0,5350 0,5350	0,2570 0,2542	224 222	223
2	0,89	3,9	10,6	0,5575 0,5465	0,2877 0,2838	249 246	248
3	4,75	20,6	22,8	0,4158 0,6298	0,4275 0,4460	369 372	370
4	3,40	14,7	40,5	0,4678 0,4275	0,4872 0,4846	413 413	413
5	1,72	7,5	51,6	0,5845 0,5025	0,5263 0,5183	436 436	436
6	2,50	10,8	60,7	0,4633 0,5198	0,5333 0,5475	450 456	453
7	6,12	26,5	79,4	0,5038 0,4811	0,5695 0,5672	476 475	475
8	1,72	7,4	96,3	0,5400 0,7070	0,6179 0,6294	508 502	505

Tabelle 5

Fraktionierung von B_3 Fraktion VI, Konz. 21,20 g in 2,0 l Azeton

Fraktion	Menge der Fraktion			Viskosimetr. Meßdaten			
	g	% korrig.	$J(P) \cdot 10^2$	c	$\eta_{sp/c}$	P	P_{Mittel}
1	2,12	10,6	5,3	0,6410	0,2159	181	180
2	3,40	16,8	19,0	0,6303 0,6453	0,3414 0,3421	291 290	290
3	2,95	14,5	34,7	0,7440 0,6285	0,4228 0,4159	350 349	350
4	3,05	14,8	49,3	0,6650 0,6090	0,4442 0,4305	369 362	365
5	3,12	15,0	64,2	0,6490 0,6825	0,4467 0,4393	372 365	369
6	1,62	7,7	75,6	0,5055 0,4825	0,4352 0,4361	370 372	371
7	4,35	20,6	89,7	0,4048 0,3780	0,4358 0,4286	375 371	373

Tabelle 6

Fraktionierung von B_3 Fraktion V, Konz.: 15,48 g in 1,5 l Azeton

1	0,80	5,7	2,9	0,9870 1,0145	0,1852 0,1902	159 163	160
2	1,28	9,0	10,2	0,8590 0,8800	0,2842 0,2868	240 241	240
3	2,10	14,6	22,0	0,7980 0,8120	0,3547 0,3628	297 302	300
4	3,76	25,6	42,1	0,7720 0,7750	0,3718 0,3814	310 317	314
5	4,08	27,3	68,6	0,8100 0,7800	0,3844 0,3896	318 323	320
6	2,70	17,8	91,1	0,9240 0,8190	0,3965 0,3918	323 324	323

Tabelle 7

Fraktionierung von B_3 Fraktion IV, Konz.: 13,30 g in 1,5 l Azeton

1	0,32	2,2	1,1	1,2705 1,2990	0,1313 0,1291	113 112	112
2	2,22	15,4	9,9	1,0765 1,0460	0,2289 0,2301	193 194	194
3	4,02	28,0	31,6	0,7720 0,7815	0,2813 0,2811	239 239	239
4	4,70	32,8	62,0	1,0585 1,0550	0,2964 0,3069	245 253	249
5	3,10	21,6	89,2	0,8845 0,8175	0,3095 0,3075	259 259	259

Tabelle 8

Fraktionierung von B_3 Fraktion III, Konz.: 13,40 g in 1,5 l Azeton

1	0,15	1,3	0,7	0,976	0,0783	70	70
2	1,06	8,9	5,8	1,2810 1,2250	0,1392 0,1386	120 120	120
3	1,82	14,2	17,3	1,2840 1,3305	0,1735 0,1721	147 146	147
4	6,18	50,2	49,5	1,3580 1,2865	0,2043 0,2058	171 173	172
5	1,19	9,5	79,4	1,2810 1,3110	0,2388 0,2368	198 196	197
6	2,10	15,9	92,1	1,3080 1,3440	0,2391 0,2390	198 197	198

Tabelle 9

Fraktionierung von B_3 Fraktion II, Konz.: 9,00 g in 0,9 l Azeton

Fraktion	Menge der Fraktion			Viskosimetrische Meßdaten			
	g	% korrig.	J(P) · 10^2	c	$\eta_{sp/c}$	P	P Mittel
1	0,68	8,3	4,2	1,4650 1,4650	0,0412 0,0410	37 37	37
2	2,13	25,5	21,1	1,2704 1,2704	0,0733 0,0721	65 64	64
3	3,54	41,4	54,5	1,5020 1,5335	0,1031 0,1021	89 88	88
4	0,40	4,5	77,5	1,5345 1,4695	0,1228 0,1219	105 105	105
5	1,77	20,4	89,9	1,5135	0,1347	115	115

Tabelle 10

Ordnung der Fraktionen nach Polymerisationsgraden

Polym-Grad von — bis	Fraktionen	Pw.	Menge d. Fraktion %	J (P) · 10^2
1—50	C II/1, B_3/I	34	3,0	1,5
51—100	C III/1, C II/2, C III/3	80	5,7	5,9
101—150	C II/4, C II/5, C IV/1, C III/2, C III/3	125	5,2	11,3
151—200	CIII/4, CIII/5, CIII/6, CIV/2, CV/1, CVI/1	182	14,5	21,2
201—250	C IV/3, C IV/4, C V/2, C VII/1, C VII/2	242	13,5	35,2
251—300	C IV/5, C V/3, C VI/2	278	8,1	46,0
301—350	C V/4, C V/5, C V/6	325	11,1	55,6
351—400	CVI/4, CVI/5, CVI/7, CVI/6, CVII/3, CVIII/1	369	15,6	68,9
401—450	C VII/4, C VII/5, C VIII/2	422	4,7	79,6
451—500	C VII/6, C VII/7	469	6,9	85,9
501—550	C VII/8, C VIII/3	517	3,4	91,0
551—600	C VIII/4	573	2,0	93,7
601—650	C VIII/5, C VIII/6	630	3,3	96,4
651—750	C VIII/7	702	1,6	98,8
751—800	C VIII/8	775	1,2	99,4

Tabelle 11 Osmotische Meßdaten

c	Steighöhe mm Azeton	p/c · 10^4
9,563	77,0	6,17
4,960	31,5	4,87
3,099	16,9	4,18
2,686	14,9	4,29
	B_0	
7,002	42,9	4,70
5,189	30,3	4,48
4,015	20,6	3,93
3,024	14,7	3,73
2,048	9,0	3,37
	C IV Fr. 4	
9,955	64,9	5,00
7,417	42,3	4,37
5,110	25,3	3,80
4,905	24,2	3,78
3,014	12,9	3,28
	C V Fr. 4	

c	Steighöhe mm Azeton	p/c · 10^4
9,985	65,9	5,06
7,476	43,0	4,41
5,140	27,0	4,03
3,323	14,2	3,28
	C V Fr. 5	
10,487	100,5	7,35
9,781	93,4	7,32
7,945	70,3	6,78
4,935	39,8	6,18
4,165	31,5	5,80
	B_3 Fr. III	
7,397	54,9	5,69
5,274	33,5	4,87
4,219	25,5	4,63
3,054	17,0	4,27
1,913	10,0	4,01
	B_3 Fr. IV	
7,392	45,5	4,72
4,940	26,0	4,03
3,209	15,4	3,68
2,068	8,9	3,30
	B_3 Fr. V	

Tabelle 12

Auswertung der osmotischen Messungen

Substanz	lim [p/c] c→0	Stickstoffgehalt %	Mol. Gew. des Grundmoleküls	Mol. Gew.	$P_{osm.}$	$P_{visk.}$
B_0	3,63	13,6	288	66 000	229	350
C IV Fr. 4	2,93	13,6	288	81 800	284	249
C V Fr. 5	2,50	13,5	287	96 000	334	320
C V Fr. 4	2,50	13,5	287	96 000	334	314
B_3 Fr. III	4,75	13,5	287	50 600	176	166
B_3 Fr. IV	3,53	13,5	287	68 100	237	230
B_3 Fr. V	2,80	13,5	287	86 000	300	290

Tabelle 13

Berechnung der K_m — Konstanten

Substanz	$P_{osm.}$	$\lim[\eta_{sp/c}]$ c→0	U	$K_m \cdot 10^4$	
B_0	229	0,385	0,55	16,7	
B_3 Fr. V	300	0,319	0,006	10,6	
B_3 Fr. IV	237	0,252	0,005	10,6	
B_3 Fr. III	176	0,182	0,025	10,4	
C V Fr. 5	334	0,352	< 0,006	10,5	$10{,}2 \cdot 10^{-4}$ ±4%
C V Fr. 4	334	0,344	< 0,006	10,3	
C IV Fr. 4	284	0,277	< 0,005	9,8	

Aus dem früheren Institut für chem. Technologie synthetischer Fasern an der Techn. Hochschule zu Breslau

Zur Kenntnis der Zellulosefasern

9. Mitteilung: Die elastischen Eigenschaften von Zellulosefasern

Von K. Lauer (Alexandria), W. Mansch und B. Meske

Mit 20 Abbildungen

(Eingegangen am 16. März 1945)

Die Festigkeit der Zellulosefasern schwankt innerhalb beträchtlicher Grenzen. Trotzdem ist, von einigen Sonderzwecken abgesehen, mit dem Hochzüchten der Faserfestigkeit nicht die erwartete Steigerung des Gebrauchswertes synthetischer Fasern erreicht worden. Man vertritt daher in Fachkreisen immer mehr die Anschauung, daß neben den Eigenschaften in der Faserachse vor allem die Festigkeit und das elastische Verhalten quer zur Faserachse eine entscheidende Rolle für den Gebrauchswert spielen[1]).

Die Messung der Fasereigenschaften quer zur Faserachse bereitet naturgemäß erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. Trotzdem muß nach Wegen gesucht werden, auch für diese Kennzahlen der Fasern Werte mit genügender Genauigkeit zu ermitteln. Vorläufig steht uns ein direkter Weg zur Messung der Querfestigkeit und Querelastizität nicht zur Verfügung. Wir müssen uns daher damit begnügen, aus bekannten Verhältnissen bei anderen Stoffen rückzuschließen, wobei die Gefahr von Irrtümern nicht gering ist, da es sich bei den Zellulosefasern um inhomogen-anisotrope Systeme stark streuender Strukturen handelt, für die theoretische Formulierungen selbst qualitativer Natur kaum vorliegen. Wenn trotzdem der Versuch gemacht wird, wenigstens ein einigermaßen breites Versuchsmaterial bereitzustellen, dann deshalb, weil nur auf neuen Wegen ein weiterer Einblick in die übermolekulare Struktur der Zellulosefasern zu erwarten ist und die etwas ins Stocken geratene Entwicklungsarbeit*) zur Abwendung von einer ebenfalls festgefahrenen Empirie drängt.

[1]) E. Franz, Die Chemie **56**, 113, 134 (1943). — K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 93 (1944). — P. H. Hermans, Kolloid-Z. **108**, 180 (1944).

*) Aus technischen Gründen geben wir nur die unbedingt nötigen Diagramme wieder.

a) Analyse des Dehnungsverhaltens von technischen Zellwollen in der Faserachse

In einer vorhergehenden Arbeit haben wir die Methoden untersucht, die es gestatten, aus den Kraft-Dehnungs-Diagrammen eine Trennung der elastischen und plastischen Verformungen zu berechnen[2]). Für die grundsätzliche Schwierigkeit, daß keinerlei Anhaltspunkte dafür vorliegen, ob die Annahme zu Recht besteht, daß bei einer Zerlegung der Kräfte bzw. Dehnungen das einfache Verhältnis plastischer Verformungskraft zu plastischer Verformung = elastische Kraft zu elastischer Verformung vorliegt oder welche Verhältnisse überhaupt auftreten können, kann bislang keine Lösung gefunden werden. Jedenfalls ist eines sicher, daß sowohl bei den natürlichen wie bei den synthetischen Fasern die plastische Verformung bereits bei den niedrigsten Dehnungen in einem Maß auftritt, das es unmöglich macht, aus dem Anfang der Diagramme in bekannter Weise einen Elastizitätsmodul zu berechnen und damit die Grundlage für die Zerlegung der Diagramme in die Teilvorgänge zu schaffen.

Wir haben uns der Mühe unterzogen, die Dehnungsdiagramme einiger natürlicher und synthetischer Zellulosefasern im niedrigsten Dehnungsbereich sehr sorgfältig mit dem Apparat von Polanyi aufzunehmen.[3]) Das Ergebnis ist in jeder Beziehung unbefriedigend, da sowohl die Schwankungen innerhalb ein und derselben Fasertype selbst bei Auswahl weitgehend gleichtitriger Einzelfasern groß sind als auch die gefundenen Werte eine rechnerische Behandlung nicht erlauben. Die Tabelle 1 gibt einige Meßergebnisse an einer amerikanischen Baumwolle[4]) wieder, die unsere Behauptung stützen. Die bei Baumwolle ermittelten Schwankungen von bis zu ± 100% um den Mittelwert sind bei synthetischen Fasern noch wesentlich höher.

Eingehende Untersuchungen zeigten, daß sich die Verhältniszahlen nicht grundsätzlich ändern, wenn man bis zum Ablesen der Dehnungswerte mehrere Stunden wartet.

Wir haben nach Überprüfung der Kraft-Dehnungsdiagramme, die mittels verschiedener Apparaturen aufgenommen waren, festgestellt, daß die mit dem Dehnungsapparat nach Schopper[5]) aufgenommenen Werte mit genügender Genauigkeit anfallen, und daher die Serienmessungen an zahlreichen Zellwollen des Handels mit diesem Apparat ausgeführt.

Die Ergebnisse wurden nach der von uns beschriebenen Methode[6]) ausgewertet und die anteilmäßige elastische Dehnung bei gleichem Dehnungsgrad und gleicher Belastung verglichen. Die Messungen wurden bei 60% rel. Feuchtigkeit und in Wasser an je 50 Einzelfasern vorgenommen. Die Längungen wurden nach jeweils 1 Minute Verweilzeit abgelesen, da durch Versuche festgestellt war, daß bei Verweilzeiten bis zu 10 Minuten merkliche Unterschiede nicht auftraten. Längere Verweilzeiten führen zu untragbarer Dauer für eine Einzelmessung.

Von den verwendeten Fasertypen wurden Titer, Bruchfestigkeit und Bruchdehnung an je 100 Einzelfasern bestimmt. Die Dehnungsversuche wurden mit Abständen von je 10%

Tabelle 1

Faser 1			Faser 2			Faser 3			Faser 4			Faser 5		
% D	% el.	% pl.	% D	% el.	% pl.	% D	% el.	% pl.	% D	% el.	% pl.	% D	% el.	% pl.
0,02	100	0	0,03	85	15	0,01	65	35	0,02	100	0	0,05	73	27
0,07	100	0	0,05	85	15	0,03	68	32	0,05	100	0	0,10	75	25
0,12	85	15	0,10	90	10	0,09	60	40	0,10	100	0	0,14	69	31
0,14	98	2	0,16	82	18	0,13	65	35	0,17	98	2	0,22	72	28
0,18	73	27	0,22	80	20	0,17	68	32	0,19	96	4	0,27	70	30
0,23	78	22	0,25	84	16	0,22	68	32	0,26	100	0	0,30	65	35
0,26	84	16	0,29	80	20	0,29	59	41	0,33	91	9	0,35	58	42
0,29	70	30	0,32	75	25	0,34	62	38	0,37	89	11	0,39	54	46
0,35	71	29	0,37	78	22	0,41	60	40	0,39	93	7	0,41	59	41
0,41	63	37	0,43	78	22	0,43	64	36	0,43	85	15	0,45	55	45
0,47	65	35	0,49	75	25	0,52	58	42	0,52	83	17	0,48	58	42
0,56	63	37	0,53	75	25	0,59	60	40	0,55	85	15	0,54	55	41

[2]) 3. Mitt., J. makrom. Chem. 1, 106 (1943).
[3]) Z. techn. Physik 6, 121 (1925).
[4]) Gereinigt durch Abkochen mit 1% Soda und Nekal BX.
[5]) H. Mark, Phys. u. Chem. d. Zellulose (Berlin 1932), S. 20.
[6]) loc. cit. [2])

zwischen 10 und 80% der gefundenen Bruchlast ausgeführt. Einen Teil der charakteristischen untersuchten Fasern gibt Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2

Bezeichnung	Verfahren	Titer	Bruchlast kg/mm²	Bruchdehnung %
A	Lilienfeld	1,08	62,0/47,3	6,45/7,3
B	Viskose	1,45	30,6/19,5	9,2/11,8
C	Viskose hochfl.	1,46	38,4/23,2	23,0/26,0
D	Viskose	2,08	29,7/13,6	25,7/33,3
E	Viskose	2,40	24,9/12,7	21,5/27,6
BW	Baumwolle	1,27	47,8/51,4	9,2/11,8
R	Ramie	8,20	64,1/66,4	5,1/7,4

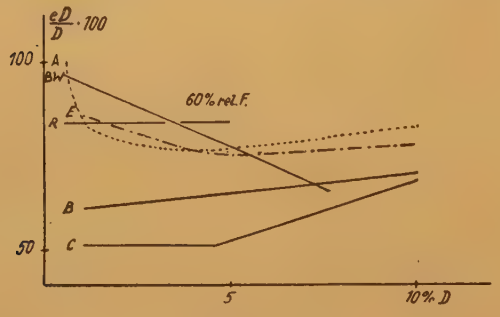


Abb. 1

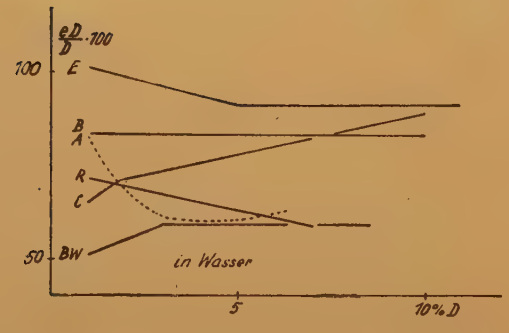


Abb. 2

In den Abb. 1 und 2 sind die elastischen Dehnungsanteile der Zellwolle-B-Typen mit denen einer Ramie und einer amerikanischen Standard-Baumwolle verglichen.

Man erkennt aus den Abbildungen, daß die Zellwollen bei einer rel. Feuchtigkeit von 60%, bei der sie weiterverarbeitet werden, eine geringere elastische Dehnung aufweisen als Baumwolle und Ramie. Aus den zahlreichen Untersuchungen ergibt sich weiter, daß mit zunehmendem Titer das elastische Verhalten sich immer mehr dem der Baumwolle angleicht. In nassem Zustand sind alle untersuchten Zellwollen im Bereich der Dehnbarkeit von Ramie und Baumwolle elastischer als diese. Dies ist bemerkenswert, da ganz allgemein die geringe Formbeständigkeit von zellwollenen Geweben bekannt ist. Die Ursache dafür ist demnach nicht in den elastischen Eigenschaften der Fasern, sondern im Garn zu suchen. Wir haben entsprechende Untersuchungen begonnen. Es hat den Anschein, daß gerade in lufttrockenem Zustand die Verformbarkeit der Gewebe besonders groß ist, während in nassem Zustand im Bereich der niedrigen Dehnungsgrade und Belastungsgrade die Unterschiede der natürlichen und synthetischen Fasern nicht im bekannten Sinne auftreten sollten.

Wir haben weiter einige Zellwoll-W-Typen des Handels einer Schafwolle gegenübergestellt.

In Tabelle 3 ist ein Teil der charakteristischen untersuchten W-Zellwollen zusammengestellt.

Tabelle 3

Bezeichnung	Verfahren	Titer	Bruchlast kg/mm²	Bruchdehnung %
a	Schafwolle	2,87	18,9/16,7	48,8/50,0
b	Viskose Sonderverf.	3,78	34,1/24,7	17,2/18,8
c	Viskose	3,65	36,8/20,6	16,1/17,5
d	Viskose	6,14	28,6/17,7	19,6/21,4
e	Kupfer	3,79	32,3/16,6	21,7/30,9
f	Acetat	3,48	26,4/17,3	16,1/17,2
g	Viskose	3,64	38,3/18,6	17,4/19,8

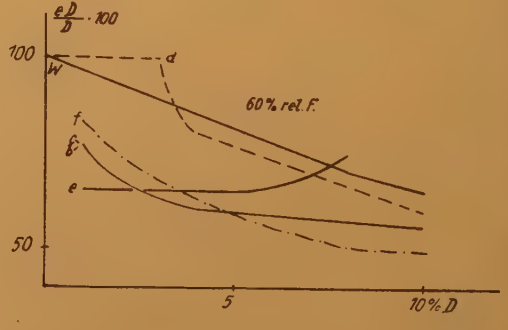


Abb. 3

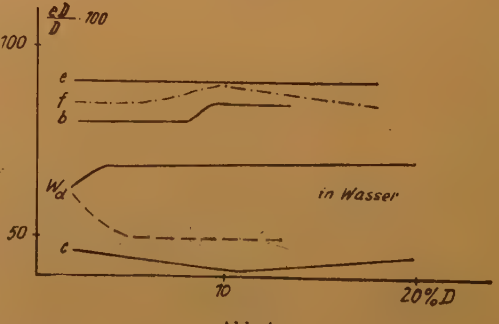


Abb. 4

Die Abb. 3 und 4 geben die entsprechenden Gegenüberstellungen und lassen erkennen, daß bei niedrigen Dehnungen und 60% rel. Feuchtigkeit die meisten W-Zellwollen ein ungünstigeres Verhalten zeigen als Wolle. Bei gleicher Belastung sind die Fasern mit einem Titer über 6,0 den. und die Acetatfaser mindestens ebenso elastisch wie Wolle. In Wasser kehrt sich bei Faser b und e das Verhältnis um. Faser e ist eine Kupferfaser und Faser b eine mantellose Faser. Es hat demnach den Anschein, daß Fasern ohne Mantelzone, also mit gleichmäßiger Dichte durch die ganze Faser in nassem Zustand bezüglich ihrer elastischen Eigenschaften wollähnlicheren Charakter haben als die üblichen Zellwolltypen. Ebenso verhält sich die Acetatfaser f.

Faßt man die Ergebnisse zusammen, dann ergibt sich:

1. Bei 60% rel. Feuchtigkeit ist das elastische Verhalten der B-Zellwollen ungünstiger als das von Baumwolle. In nassem Zustand sind sie elastischer.
2. Mit steigendem Titer gleicht sich das elastische Verhalten auch in lufttrockenem Zustand dem der Baumwolle an. Es hängt damit vielleicht die Erscheinung zusammen, daß der Gebrauchswert von B-Zellwollen mit dem Titer 2,75 den. etwas höher zu liegen pflegt als der mit dem Titer 1,5 den.
3. Bei W-Zellwollen ist ebenfalls bei Vergleich des elastischen Verhaltens zu Wolle bei höheren Titern eine Angleichung zu bemerken, doch ist diese nicht so eindeutig.
4. Mantellose Fasern verhalten sich in nassem Zustand wollähnlicher als Mantelfasern.
5. Bei den großtechnischen Fasertypen schwanken die elastischen Dehnungsanteile zwischen 50 und 100%, ohne daß vorläufig Zusammenhänge mit dem Gebrauchswert oder dem Herstellungsverfahren feststellbar sind.
6. Das mit zunehmendem Titer günstiger werdende elastische Verhalten dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Verhältnis von Mantel und Kern kleiner wird und damit die unter 4. erwähnten Verhältnisse mehr oder weniger erreicht werden.

b) Analyse des Dehnungsverhaltens verschieden stark orientierter Viskosefasern

Ein wesentlicher Bestandteil jedes technischen Verfahrens zur Herstellung synthetischer Zellulosefasern ist die Verstreckung, wobei die im Verlauf der Koagulation gebildeten Kristallite mehr oder weniger weitgehend orientiert werden und die Festigkeit der Faser unter Abfall der Dehnbarkeit zunimmt. Die Feststellung, daß die Menge an kristallisierten Faseranteilen durch die Verstreckung nicht mehr, wie man angenommen hatte, zunimmt, wurde inzwischen von anderer Seite bestätigt.[7]) Es werden demnach lediglich die amorphen Faserbereiche verändert, die in der Hauptsache für das physikalische Verhalten der Fasern verantwortlich sind.

Aus Erfahrung weiß man, daß innerhalb gewisser Grenzen die Bruchdehnung für den Gebrauchswert einer Faser Anhaltspunkte nicht gibt. Trotzdem ist es von allgemeiner Bedeutung, wie sich mit zunehmender Orientierung bei abnehmender Gesamtdehnbarkeit das Verhältnis von plastischer und elastischer Verformung verändert. Wir haben aus ein und derselben Viskose Fasern mit verschiedener Verstreckung gesponnen und die Dehnungsdiagramme aufgenommen.

Tabelle 4

% Verstreckung	Titer	Bruchlast kg/mm²	Bruchdehnung %
10	1,45	23,2/11,1	35,6/48,2
30	1,52	27,0/11,8	34,9/40,0
60	1,55	30,1/19,1	22,3/33,5
96	1,68	31,2/18,0	16,7/22,2

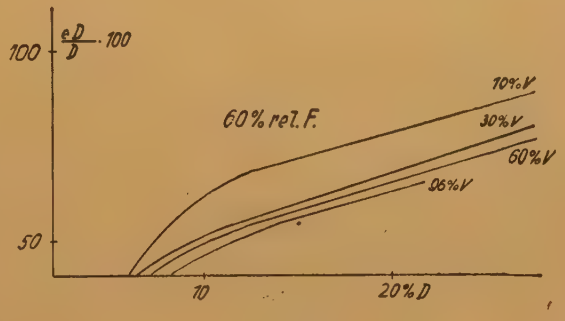


Abb. 5

Die Abb. 5 zeigt die Veränderungen der elastischen Dehnung mit der Orientierung. Mit zunehmender Orientierung nimmt die plastische Verformbarkeit in trockenem und nassem Zustand zu. Dies überrascht im ersten Augenblick. Berücksichtigt man je-

[7]) K. Lauer u. Mitarb., J. makrom. Chem. 1, 91 (1943). — K. Lauer, J. makrom. Chem. 1, 101 (1943); O. Kratky u. A. Sekora, Kolloid-Z. 108, 169 (1944).

doch, daß mit zunehmender Orientierung, wobei eine zusätzliche Bildung kristallisierter Faserbereiche ausgeschlossen ist, die Möglichkeit zu einer Stabilisierung neuer Strukturen im amorphen Faserteil größer sein kann als in wenig verstreckten Fasern, deren Struktur sperriger ist, so daß die Annäherung längerer Molekülteile erschwert ist, so sind die Beobachtungen verständlich. Immerhin muß dieser Zusammenhang noch bestätigt werden.

Bemerkenswert sind weiter die an nassen Fasern geringeren Unterschiede der Verformbarkeit. Im letzten Fall sind die inneren Oberflächen praktisch vollständig mit Sorptionswasser besetzt. Trotzdem verhalten sich die Fasern anders als in vollständig gequollenem Zustand. Es sind demnach erst die weiterhin aufgenommenen Wassermengen, die den dritten Teil der Sorptionsisotherme verursachen[8]), welche wohl infolge des Quellungsdruckes Strukturen auflockern und dadurch die Veränderung der Verformbarkeit bewirken. Hier liegt ein weiterer Beweis dafür vor, daß die Menge kristalliner Anteile sich mit der Verstreckung nicht mehr ändert, sondern lediglich die Struktur der amorphen Bereiche.

c) Der Einfluß des DP. von Fasern auf ihr Dehnungsverhalten

Trotzdem schon mehrfach auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen darauf hingewiesen wurde, daß bei den üblichen technischen Verfahren innerhalb DP. von 230—450 ein Einfluß des DP. auf den Gebrauchswert der Fasern nicht feststellbar ist[9]), wird immer noch nach Zusammenhängen zwischen DP. und Fasereigenschaften gesucht.[10]) Bisher ist ein solcher nur insoweit festgestellt worden, daß wider Erwarten mit steigendem DP. der Quellwert zunimmt. Auf Grund der Vorstellungen über die netzartige Struktur der amorphen Faserteile[11]) ist dies zu erwarten, da mit zunehmender Kettenlänge bei der stark ungeordneten Natur des Koagulationsvorganges die Netzstruktur ungleichmäßiger werden muß, was Ursache für gesteigerte Quellbarkeit sein wird.

In gleichem Sinne sollte die Dehnbarkeit mit steigendem DP. zunehmen. Zur Untersuchung lagen zwei Versuchsreihen vor, die nach verschiedenen Verfahren gesponnen, innerhalb jeder Versuchsreihe vergleichbare Fasern ergeben sollten. Tabelle 5 gibt die Faserdaten. Es lagen u. a. Fasern mit DP. weit über 450, bei denen u. U. ein unterschiedliches Verhalten gegenüber den niedrig polymeren Fasern zu erwarten ist, vor.

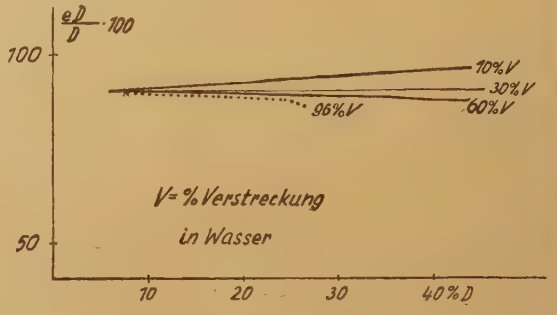


Abb. 6

Tabelle 5

Bezeichnung	DP.	Titer	Bruchlast kg/mm²	rel. N.F.	Bruchdehnung %	Quellwert %
Ia	275	2,42	29,2/16,6	56,8	18,5/24,6	85
Ib	375	2,66	30,5/19,9	65,2	22,0/28,7	103
Ic	480	2,18	21,3/13,8	64,7	14,8/20,8	142
IIa	273	2,68	41,2/26,4	64,0	18,4/24,7	140
IIb	480	2,75	40,7/19,1	47,2	20,2/23,7	145
IIc	747	2,56	30,3/18,0	59,5	17,8/24,9	135

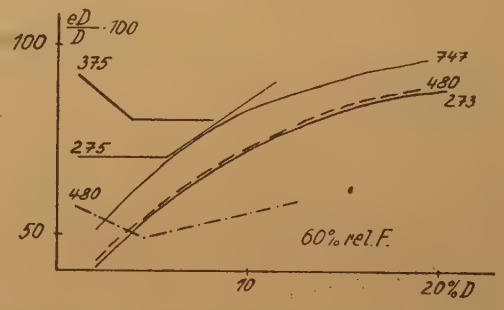


Abb. 7

In Abb. 7 sind die Meßergebnisse ausgewertet für die Messungen bei 60% rel. F. Ein Zusammenhang zwischen DP und elastischem Verhalten ist in keiner Hinsicht erkennbar, ebensowenig wie bei Betrachtung einer großen Anzahl verschieden hergestellter Fasern mit stark unterschiedlichem DP.

d) Das Dehnungsverhalten besonders strukturierter Fasern

Da uns eine Anzahl nach besonderem Verfahren hergestellter Fasern zur Verfügung stand, deren innerer Aufbau infolge der besonderen Herstellungsbedingungen von dem

[8]) A. Matthes, Kolloid-Z. **108**, 79 (1944).
[9]) K. Lauer u. R. Döderlein, Zw., Kunstseide, Seide **48**, 123 (1943).
[10]) z. B. E. Franz, loc. cit. 134.
[11]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. **96**, 311 (1941); **97**, 231 (1941); **108**, 177 (1944). — K. Lauer, Kolloid-Z. **107**, 93 (1944).

üblichen Faserbau abweicht, wurden auch diese Fasern in die Untersuchung einbezogen. Die Fasern zeigten die folgenden besonderen Eigenschaften:

1. Faser mit hoher Festigkeit bei gleichzeitig beträchtlicher Bruchdehnung und Schlingenfestigkeit, nach dem Viskoseverfahren über Galetten gesponnen. Titer 1,47 den.
2. Faser wie 1, jedoch mit einem Titer von 2,35 den.
3. Faser in ein stark saures Bad gesponnen.
4. Techn. Sedura-Kunstseide. 75/120 den.
5. Lilienfeldfaser.
6. Lilienfeldfaser.
7. Faser in einem 3-Badverfahren gesponnen und im Xanthatzustand vollkommen orientiert. Unter Spannung regeneriert.
8. Spezifisch leichte Faser mit zahlreichen kleinen Hohlräumen (d = ca. 1,30) Abb. 8 und 9.

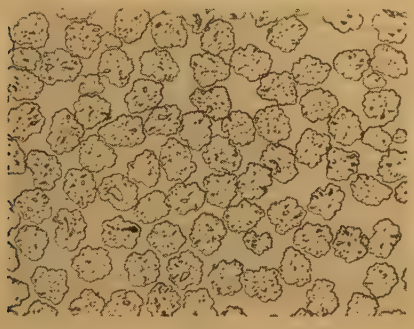


Abb. 8

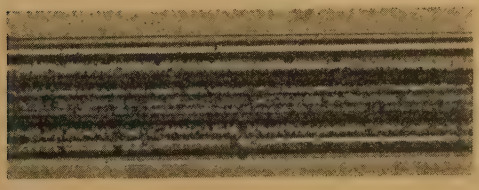


Abb. 9

Abb. 10

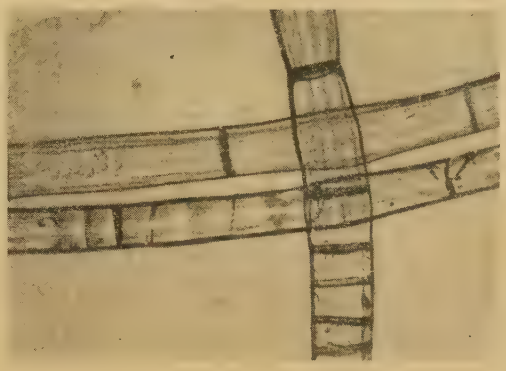


Abb. 11

9. Spezifisch leichte Faser von bambusähnlichem Aufbau (d = ca. 1,20) Abb. 10 und 11.
10. Faser mit 10% — berechnet auf Zellulose — eines weichmachenden Stoffes versetzt. Die Quellung beträgt nur 58%.

Tabelle 6

Bezeichnung	Titer	Bruchlast kg/mm²	Bruchdehnung %	Schlingenf. abs. trock. kg/mm²
1	1,47	43,5/23,0	28,1/35,5	19,8
2	2,35	41,3/26,2	25,0/32,9	17,4
3	2,00	27,2/15,6	9,6/11,2	5,1
4	1,08	62,0/47,1	6,5/ 7,3	11,2
5	0,90	66,6/46,2	7,9/ 8,1	—
6	0,92	66,6/55,7	6,8/ 7,1	—
7	4,11	30,9/16,5	15,1/15,6	4,5
8	5,59	27,1/14,6	15,9/29,3	10,0
9	5,66	17,8/ 9,8	18,9/31,3	10,0
10	2,10	30,8/22,6	13,6/15,2	10,2

Auch diese Fasern unterscheiden sich grundsätzlich nicht in ihrem elastischen Verhalten von den gewöhnlichen Zellwollen und Kunstseiden des Handels.

Aus allen diesen Messungen ergibt sich jedenfalls, daß die beim Dehnen auftretenden Erscheinungen im Vergleich zu Baumwolle und Schafwolle nicht so bedeutungsvoll sind, daß aus ihnen das unterschiedliche Verhalten der Fasern erklärt werden kann. Zusammenhänge zwischen Herstellungsverfahren, DP., Hohlräumen und dem zugelastischen Verhalten sind nur in geringem Umfang feststellbar.

e) Der Biegewiderstand der Zellulosefasern

Bei fast allen technischen Beanspruchungen von Fasern spielt die Biegung eine maßgebliche Rolle. Sie ist ein wertvolles Kennzeichen für die mechanische Beanspruchung von Stoffen.

Die Gesetze der Biegung gelten streng nur für homogene, isotrope Körper, während die Theorie anisotroper Körper noch in den Anfängen steht. Gerade ein eingehendes Studium des Biegeverhaltens der Fasern könnte jedoch weitere Einblicke in den Aufbau der Fasern vermitteln und damit zu einer Theorie der Biegung anisotroper Körper beitragen. Da die natürlichen und synthetischen Zellulosefasern aber auch in hohem Maße inhomogen sind, ist es zu diesem Zwecke notwendig, Messungen an besonders ausgewählten Fasern vorzunehmen, deren Homogenität in weitgehendem Maße sichergestellt ist. Derartige Untersuchungen sind im Gange. Über die Meßergebnisse an zahlreichen Fasern, für die anisotroper und inhomogener Bau außer Frage steht, berichten wir im Folgenden.

Meßmethode[1])

Die Biegungserscheinungen werden ganz allgemein untersucht an einseitig oder zweiseitig befestigten Prüfstäben, deren Durchbiegung bei bestimmter Belastung gemessen wird. Für die Größe der Durchbiegung, den Biegungspfeil h, gilt bei kreisrunden Querschnitt die Beziehung:

$$h = \frac{4\,l^3\,\pi}{3} \cdot E \cdot \frac{P}{q^2}$$

In dieser Formel bedeutet l die freie Länge des Stabes, E den Elastizitätsmodul, P die Kraft (Belastung) und q^2 das Quadrat des Querschnittes.

Die gefundenen Durchbiegungen sind in hohem Maße abhängig von der Form des Querschnittes. So sind bei gleichgroßem Querschnitt die Verhältniszahlen beim Quadrat 1,0, beim Kreis 1,05, bei der Ellipse 0,52 bzw. 2,1. Da die wenigsten Fasern einen kreisförmigen Querschnitt aufweisen, mußte durch statistische Untersuchungen festgestellt werden, ob die Formulierung für den Kreis für die Berechnungen herangezogen werden kann.

Bei der relativ geringen Kraft, die bei Zellulosefasern bereits nicht unbeträchtliche Durchbiegungen bewirkt, haben wir die Messungen mit Hilfe einer Torsionswaage ausgeführt, wobei die folgenden Überlegungen angestellt wurden.

Ein möglichst gradliniges Faserstück von 3 mm Länge wird an einem Ende in eine Klemme gespannt, so daß es frei absteht. Die Klemme wird durch eine Kreuzführung, die einem Mikroskopstativ aufgesetzt ist (Abb. 12) an den Hebelarm einer Torsionswaage so genähert, daß der Klemmenrand vom Hebelarm genau 2,0 mm absteht.

[1]) Die Methode wurde von W. Mansch entwickelt.

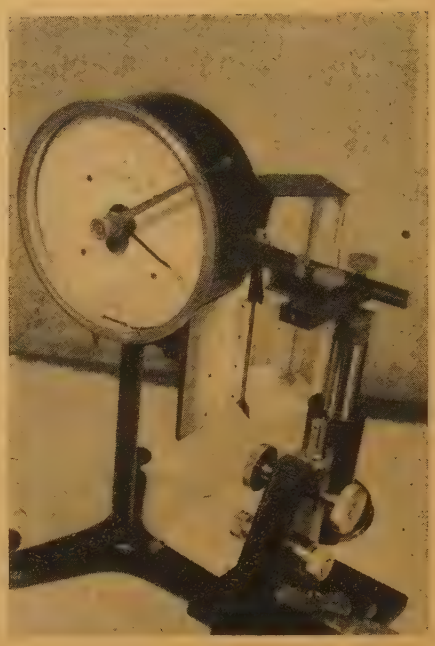


Abb. 12

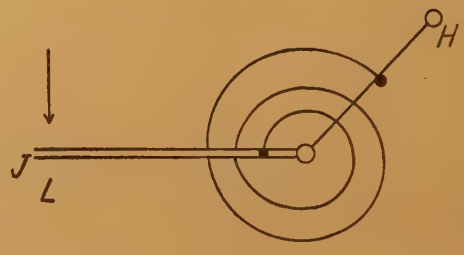


Abb. 13

In Abb. 13 ist das Schema einer Torsionswaage wiedergegeben. Der mit der Last L belastete Hebelarm wird durch die Spannkraft einer Spiralfeder im Gleichgewicht gehalten. Diese Spannkraft kann durch den Hebel H verändert werden. Soll bei Belastung des Hebelarmes dieser in Ruhe bleiben, muß der Hebel H solange im Sinne der Eindrehung der Spirale bewegt werden, bis in der Spirale die entsprechende Gegenkraft erreicht ist. Die Belastung des Hebelarmes kann bei L durch Zug oder Druck erfolgen. Die Einstellung des Kräftegleichgewichts wird an einem Zeiger abgelesen.

Bewegt man nun die einseitig eingespannte Faser mit Hilfe des Mikroskopantriebs von oben auf den Hebelarm der Waage, so wird dieser nach abwärts bewegt, solange, bis sein Widerstand ebenso groß geworden ist wie die Kraft, die notwendig ist, die Faser soweit zu biegen, daß sie am Hebelarm vorbeigleitet. Durch Spannen der Feder der Torsionswaage wird dieser Widerstand auf

den Punkt eingestellt, bei dem das Vorbeigleiten der Faser erfolgt, ohne daß sich die Nulleinstellung bei N verändert.

Um sicherzustellen, daß die Fasern jedesmal an derselben Stelle den Hebel H berühren, wurde auf ihm eine Gabel aufgesetzt, in deren Schlitz die Faser hineinragt.

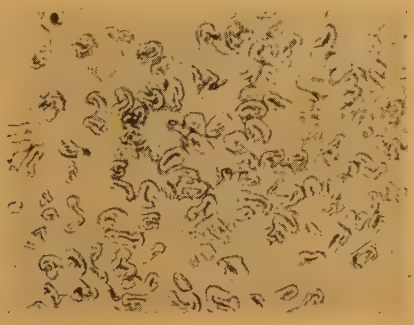


Abb. 14

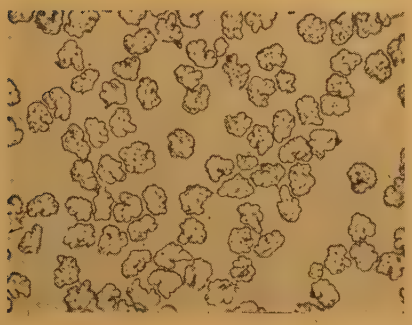


Abb. 15

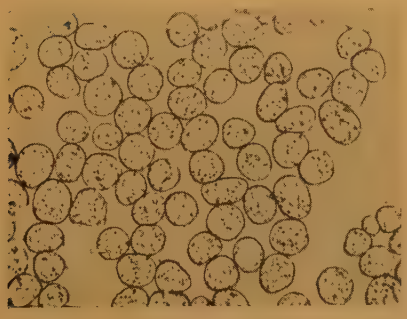


Abb. 16

Es wurde bereits erwähnt, daß die Anwendbarkeit der Formel für einen kreisförmigen Querschnitt statistisch festgestellt wurde. Aus den Abb. 14—18 ist die Mannigfaltigkeit der Querschnitte natürlicher und synthetischer Zellulosefasern erkennbar. Zur Berechnung muß ein kreisförmiger Querschnitt angenommen werden, wie er sich aus dem Titer ergibt:

$$q = \frac{\text{den.}}{9000 \cdot \text{spez.Gew.}}$$

Je mehr ein gelappter Querschnitt sich der Form eines Kreises nähert, desto geringere Streuungen werden die einzelnen Meßwerte einer Meßreihe zeigen. Liegen elliptische Querschnitte vor, wie etwa in Abb. 17 bzw.

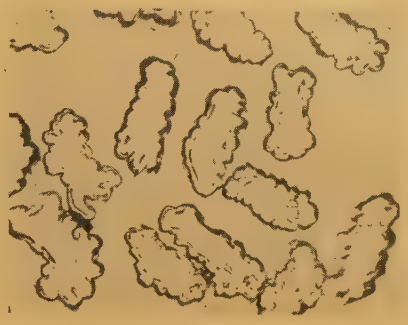


Abb. 17

bei Baumwolle, dann läßt sich deren Einfluß statistisch beurteilen. Zu diesem Zweck werden die einzelnen Meßwerte auf Millimeterpapier eingetragen, um dadurch den Streubereich und die Häufigkeitsstellen sichtbar zu machen. Bei elliptischem Querschnitt müßten sich zwei Häufigkeitsbereiche bemerkbar machen, der eine für den schmalen, der andere für den breiten Teil der Faser. Bei unseren Messungen ergaben sich in jedem Fall nur je ein geschlossener Häufigkeitsbereich mit einer Streuung von etwa ± 30—40% der Einzelwerte um den Mittelwert. Dies ist um so bemerkenswerter, als sich unter den Fasern solche mit praktisch kreisrundem Querschnitt (Abb. 16) und stark elliptisch gelapptem (Abb. 17 und 18) befinden.

Für die Berechnungen konnte die Formel für den kreisförmigen Querschnitt benutzt werden.

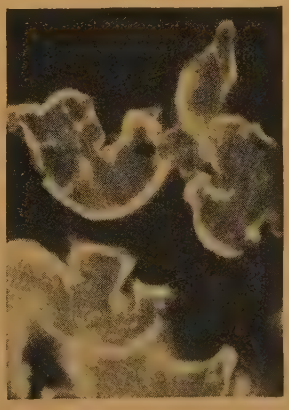


Abb. 18

Meßergebnisse

In Tabelle 7 sind die Meßergebnisse, Mittelwerte aus je 50 Einzelmessungen, zusammengestellt.

Trägt man die Biegekraft gegen den Titer der Fasern in deniers auf, erhält man eine Parabel (Abb. 19), wie dies unter den von uns gewählten Bedingungen, wonach nur Kraft und Querschnitt veränderlich sein sollen, zu erwarten ist,

$$P = k \cdot q^2$$

Formt man diese Gleichung um in:

$$\frac{P}{q^2} = k \cdot E$$

so müßte der Quotient wieder konstant sein, und da die in der Konstanten $k = \frac{3h}{4l^3}$ enthaltenen Werte bekannt sind, der Elastizitätsmodul der Zellulosefasern sich berechnen lassen.

Die zu erwartende Konstanz des Quotienten P/q^2 ist jedoch nicht vorhanden, d. h. der aus unseren Messungen sich ergebende „Elastizitätsmodul" der Zellulose ist titerabhängig (Abb. 19).

Aus unseren Messungen ergeben sich jedoch noch weitere außerordentlich bemerkenswerte Tatsachen. Wenn in Tabelle 7 die Werte für Baumwolle, die weichgemachte und die formalisierte Viskosefaser außer Betracht gelassen werden, dann ergeben sich die folgenden Merkwürdigkeiten:

1. Es ist gleichgültig, ob eine Faser wenig oder stark orientiert ist, ob sie einen Mantel besitzt oder mantellos ist (Kupferfaser und Faser 26), alle Fasern liegen auf derselben Kurve.

Tabelle 7

Bezeichnung	Verfahren	Titer den.	$q^2 \cdot 10^{-2}$ μ^2	P_{mg}	E	$q^2 \cdot E \cdot 10^{-5}$ μ^2
1	Lilienfeld	1,08	64,0	0,200	6790	435
2	Viskose hochfest	1,19	78,0	0,254	6740	524
3	„ „	1,23	83,2	0,258	6420	534
4	„ „	1,27	89,0	0,257	5980	532
5	Viskose	1,34	98,8	0,258	5970	591
6	**Baumwolle**	1,37	**99,9**	0,326	**6750**	**675**
7	Viskose hochfest	1,41	104,0	0,277	5510	573
8	Viskose	1,42	108,2	0,274	5240	566
9	10% verstreckt	1,45	112,4	0,285	5250	590
10	Viskose hochfest	1,48	115,6	0,308	5510	637
11	Viskose	1,50	124,0	0,302	5040	625
12	Viskose hochfest	1,51	125,6	0,299	4930	619
13	30% verstreckt	1,52	126,5	0,310	5070	641
14	60% verstreckt	1,55	132,0	0,320	5010	663
15	Visk. Schlingenf.	1,65	148,5	0,350	4860	721
16	Lilienfeld	2,00	220,0	0,530	4990	1096
17	Viskose DP 285	2,07	235,0	0,560	4920	1155
18	**Visk. weichgemacht**	2,10	**242,0**	0,650	**5550**	**1342**
19	Viskose DP 480	2,18	260,0	0,610	4860	1264
20	Visk. Schlingenf.	2,35	305,0	0,685	4650	1418
21	Viskose DP 680	2,36	306,0	0,674	4560	1398
22	Viskose DP 275	2,42	321,0	0,671	4330	1390
23	Viskose DP 375	2,66	388,0	0,840	4540	1768
24	**Visk. formalisiert**	2,99	**477,6**	1,520	**6580**	**3140**
25	Viskose	3,35	600,0	1,09	3760	2260
26	Visk.-Sonderverf.	3,50	655,0	1,17	3700	2420
27	Visk.-3-Bad-Verf.	4,11	900,0	1,44	3312	2980
28	Visk.-spez. leicht	5,59	1668,7	2,44	3020	5030
29	Visk. Hohlfaser	5,66	1705,7	2,52	3060	5200
30	Kupfer	5,80	1789,3	2,70	3125	5600
31	Viskose	5,96	1884,6	2,68	2940	5540
32	Viskose-Mehrbad	7,00	2600,0	3,48	2775	7210
33	Viskose	13,47	9696,0	8,00	1710	16580
34	Viskose	33,60	60270,0	36,65	1258	75800

2. Hohlfasern, deren Querschnitt in hohem Maße durch Hohlräume gebildet wird, verhalten sich nicht ihrem Querschnitt, sondern ihrem Gewichtstiter, also ihrer Masse entsprechend (Fasern 28 und 29).
3. Die Herstellungsbedingungen mit allen Veränderungen der Kennzahlen sind ohne Einfluß auf das Biegeverhalten der Fasern.

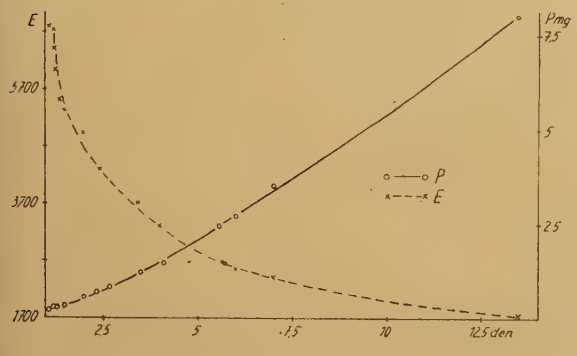


Abb. 19

Wir haben zur Bestätigung unserer Ergebnisse Viskose durch Erhitzen im Reagensglas koaguliert, anschließend in einem Müllerbad in Hydratzellulose übergeführt und die erhaltenen Viskosestäbe untersucht. Die Belastung erfolgte mit 1, 2, 5 und 10 g, die Durchbiegung der einseitig eingespannten Stäbe wurde mittels eines Meßmikroskops auf 0,001 mm bestimmt. Die gefundenen Werte fügen sich, wie aus Abb. 19 und 20 zu erkennen ist, mit guter Genauigkeit den an Fasern gefundenen ein.

Es könnte im ersten Augenblick scheinen, daß die Anwesenheit eines Mantels bei allen Fasern infolge des mit dem Titer abnehmenden Verhältnisses Mantel:Kern zu dem beschriebenen Ergebnis führt. Abgesehen davon, daß dies schon deshalb unwahrscheinlich ist, weil auch mantellose Fasern sich den Kurvenzügen zwanglos einfügen, sprechen vor allem die Ergebnisse an den isotropen Stäben gegen diese Auffassung. Man

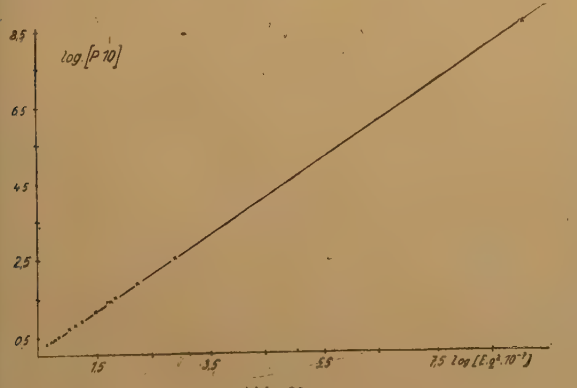


Abb. 20

wird vielmehr anzunehmen haben, daß auch in diesem Falle das biege-elastische Verhalten durch die amorphen Faserbereiche bestimmt wird und die kristallisierten Anteile ebensowenig eine Rolle spielen wie eventuelle durch größere Dichte ausgezeichnete Mantelzonen.

Daß es sich bei den Beziehungen zwischen Biegekraft und Faserquerschnitt tatsächlich um eine exponentielle Funktion handelt, zeigt die Abb. 20, in der log P gegen log $E \cdot q^2$ aufgetragen eine Gerade gibt.

In die Kurven fügen sich drei Fasern nicht ein, die Baumwolle, die weichgemachte Faser und die formalisierte Faser. Während bei den beiden letztgenannten Fasern, die Fremdsubstanzen bzw. Fremdstrukturen enthalten, dies nicht verwunderlich ist, schienen die Ergebnisse an Baumwolle für die bereits erwähnte Vermutung zu sprechen, daß kristalline Faseranteile eine Rolle spielen. Nun haben bereits F. H. Clayton und F. T. Pierce[12]) festgestellt, daß der Elastizitätsmodul mit zunehmendem Wassergehalt der Faser abnimmt. Berücksichtigt man, daß bei 60% rel. Feuchtigkeit, bei der alle unsere Messungen ausgeführt wurden, die Baumwolle etwa 6%, die Zellwollen aber etwa 12% Wasser enthalten, so ergibt sich ohne weiteres der Grund für das Herausfallen der Baumwolle aus den Meßergebnissen. Wir haben Baumwolle bei 85% rel. Feuchtigkeit gemessen, bei der sie ebenfalls etwa 12% Wasser enthält, bzw. Zellwollen bei 25% rel. Feuchtigkeit mit etwa 6% Wasser und die folgenden Werte gemessen, die die Richtigkeit unserer Überlegungen bestätigen.

Tabelle 8 (Werte E)

Faser	25 % H_2O	60 % H_2O	85 % H_2O
Baumwolle	0,365	0,326	0,271
Zellwolle 5	0,312	0,285	0,226

Damit scheinen uns alle Unstimmigkeiten geklärt. Das Biegeverhalten, soweit es die dabei aufzuwendenden Kräfte betrifft, ist eine Funktion des Faserquerschnittes ohne Rücksicht auf sonstige Unterschiede der physikalischen Eigenschaften der Fasern. Das Verhalten der Hohlfasern scheint uns insofern bemerkenswert, als bei ihnen die optisch einwandfrei nachweisbaren Hohlräume wie nicht vorhanden, also überhaupt nicht in Erscheinung treten. Der Biegevorgang ist demnach ein Vorgang, der unter den gegebenen

[12]) J. Text. Inst. 20, 315 (1929).

Bedingungen in diesen Fasern so vor sich geht, als wäre die vorhandene Zellulose homogen.

Damit aber erhebt sich die Frage nach der Homogenität der Zellulosefasern überhaupt. Die Erscheinung, daß der „Elastizitätsmodul" mit zunehmendem Titer abnimmt, ist bereits ganz allgemein von R. Houwink[13]) behandelt worden, ohne daß diese Überlegungen auf unseren Fall angewendet werden können. Immerhin aber handelt es sich um die grundsätzlich gleiche Erscheinung inhomogener Strukturen, bei denen aber, wie unsere Versuche zeigen, nicht ein einfacher offener Körper vorliegt, sondern ein wabenartiges System derartiger offener Strukturen, in denen die amorphen Faserbereiche wahrscheinlich die Stelle der nicht zusammendrückbaren „Flüssigkeit" darstellen.

Wir sind damit beschäftigt, mit Hilfe unserer Methode zu versuchen, aus der mathematischen Beziehung zwischen Querschnitt, Biegekraft und scheinbarem Elastizitätsmodul bei wohldefinierten Fasern zu versuchen, weitere Einblicke in die Faserstruktur zu gewinnen. Es hat den Anschein, als verhielte es sich so, daß beim Dehnen einer Faser die amorphe Zellulose in einem quasi kapillaren System der kristallisierten Zellulose fließen würde. Damit würde sich unser Bild von den Ursachen der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Zellulosefasern dahingehend abrunden, daß für alle Fasereigenschaften und damit auch für den Gebrauchswert einer Faser Menge und Anordnung der amorphen Faseranteile entscheidend sind.

[13]) R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1938), S. 68/69.

Zusammenfassung

Faßt man die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen zusammen, so erkennt man keine grundsätzlichen Unterschiede im Dehnungsverhalten der üblichen Handelstypen von Zellwollen und Kunstseiden in der Längsachse der Fasern. Darauf beruht es wohl auch, daß Zusammenhänge zwischen Dehnung und Gebrauchswert bisher nicht festgestellt werden konnten.

Immerhin ist es bemerkenswert, daß unter vergleichbaren Bedingungen mit zunehmendem Titer das elastische Verhalten der Fasern zunimmt, sich also die Fasern baumwollähnlicher verhalten.

Bei den W.-Zellwollen gibt es eine Reihe von Handelstypen, die in nassem Zustand günstigeres Verhalten zeigen als Schafwolle. Gerade diese Fasern aber sind in trockenem Zustand viel weniger elastisch als die Wolle, so daß vorläufig kein Weg zu erkennen ist, auf dem eine synthetische Faser mit dem gleich günstigen elastischen Verhalten wie Wolle erhalten werden kann.

Unsere Versuche, Zusammenhänge zwischen dem Biegeverhalten der Fasern und ihrem Gebrauchswert festzustellen, führten zu keinem Ergebnis, da etwa vorhandene Unterschiede vollständig durch die Titerabhängigkeit überdeckt werden.

Da trotzdem die in der Knickbruchfestigkeit, der Schlingenfestigkeit sowie der Aufsplitterung sich äußernden Eigenschaften der Fasern mit den elastischen und plastischen Verformungen der Fasern in engem Zusammenhang stehen müssen, gehen wir nunmehr dazu über zu versuchen, die querelastischen Eigenschaften von Fasern zahlenmäßig zu erfassen.

Die mechanischen Vorgänge beim Spinnprozeß des Kupferkunstseide-Streckspinnverfahrens[1])

Teil B

Von Viktor Elsaesser (Dahlerhöh)

i. Fa. J. P. Bemberg A. G. Wuppertal-Oberbarmen

Mit 26 Abbildungen

(Eingegangen am 12. 7. 1948)

III. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten, aus welchen die Hypothesen der Inhomogenität der Faserquerschnittsstruktur und der Existenz eines für die Ausbildung der Faserstruktur optimalen Koagulations-Zustandes folgen

1. Die Kennlinien, die Verläufe der übrigen mechanischen Größen und die Begrenzung der Spinngeschwindigkeit durch Entstehung von Faserbrüchen

Das Ziel einer „Mechanik des Spinnvorgangs" ist, den quantitativ bestimmten Verlauf der beiden Größen: Viskosität der Fasermasse und Zugspannung an der Faser

[1]) Fortsetzung aus Kolloid-Z. 111, 174 (1948)

(Kennlinien) mit den Spinnbedingungen einerseits und der Festigkeit der trockenen Fäden andererseits in Zusammenhang zu bringen. Die Kennlinien haben charakteristische und von den Spinnbedingungen eindeutig abhängige Verläufe, die im Folgenden beschrieben werden.

a) Die Viskositätskurve: $\log \mu = g(x)$

Abb. 6 stellt den Verlauf einer typischen Viskositätskurve dar. Ausgangspunkt ist der bei $x_b = 0{,}4$ cm Brausenabstand eingezeichnete Wert der Lösungsviskosität — umgerechnet auf die in der Brause gemessene Temperatur μ_b. Von diesem Ausgangspunkt an wird der weitere Verlauf der Kurve nach Gl. (3) aus der Zugkraft und dem Faserprofil berechnet.

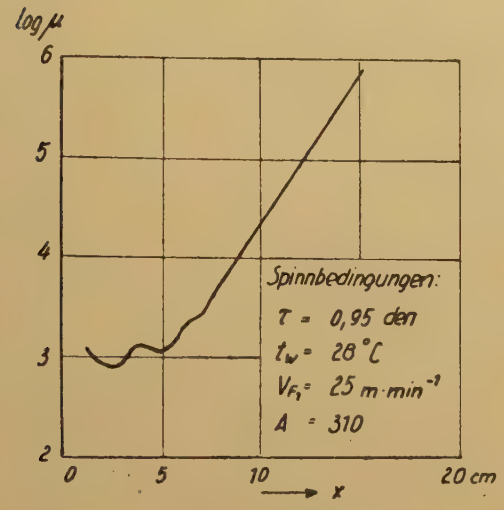


Abb. 6 typische Viskositätskurve

Es ist nun die Regel, daß die Viskosität vom Anfangspunkt an zunächst absinkt. Dieses Absinken kann im wesentlichen nur durch Mizellenorientierung infolge der Beschleunigung der Fasermasse gedeutet werden. Es mag wohl auch noch die Angleichung der Temperatur der Fasermasse an die Fällwassertemperatur eine gewisse Rolle spielen, doch kann dieser Einfluß nur sehr gering sein, denn der Ausgleich findet schon fast vollständig im Raum der Spinndüse statt, und der Viskositätsabfall erfolgt auch dann, wenn die Temperatur der Lösung gleich der Fällwassertemperatur oder letztere gar niedriger ist. Die Anfänge der Viskositätskurven sind einer großen Anzahl von teilweise unkontrollierbaren Einflüssen ausgesetzt; insbesondere scheinen kleine Verschiedenheiten der Lösungszusammensetzung oder Zufälligkeiten in der Fällwasserbewegung im oberen Trichterteil schon viel auf den Gang der Kurve auszumachen, ferner können Inhomogenitäten in einer und derselben Lösung Unterschiede hervorrufen, die sich beobachtbar äußern, indem das Faserprofil sich u. U. in kurzen Zeitintervallen ziemlich stark ändert.

Es ist daher ohne Mittelwertsbildung aus sehr großen Anzahlen von Versuchen kaum möglich, brauchbare Gesetzmäßigkeiten gerade für den Anfang der Viskositätskurve zu erhalten.

Abb. 7 stellt — etwas idealisiert — den Gang der Viskositätskurven dar, wenn man (bei gleicher Spinngeschwindigkeit) den Fasertiter ändert und die Fällwassertemperatur dem Titer etwas angleicht.

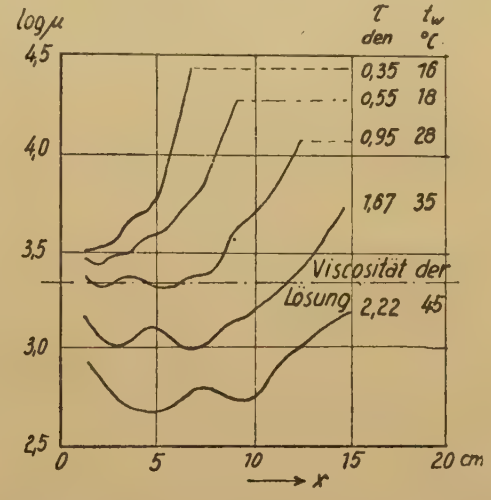


Abb. 7 Die Anfänge der Viskositätskurven von der Brause an bis zum Beginn der Koagulation für verschiedene Fasertiter bei angeglichenen Fällwassertemperaturen

Bemerkenswert ist ferner, daß der Anfang der Viskositätskurven bei den allermeisten Versuchen wellenförmig verläuft. Dies kann nicht mit den vorher erwähnten zeitlichen Schwankungen des Faserprofils — hervorgerufen etwa durch örtliche Inhomogenitäten der Lösung — zusammenhängen, muß vielmehr eine grundsätzliche Erscheinung sein; dazu sei hier nur soviel bemerkt, daß eine mögliche Deutung für dieses wellenförmige Verhalten der Viskosität vor dem eigentlichen Beginn des Koagulationsvorganges die Annahme der Bildung und Zerreißung der ersten Oberflächenkoagulate an der Faser ist.

Die Wellenform der Viskositätskurve gibt sich deutlich zu erkennen nur im Gebiet des Viskositätsminimums, dessen Länge von Titer und Fällwassertemperatur abhängt. Es erfolgt danach der Anstieg der Viskosität in-

folge der nun kräftig einsetzenden Koagulation. Von dem Wert $\log \mu = \sim 4{,}0$ an verläuft die Kurve im Durchschnitt geradlinig; wenn auch bei den einzelnen Versuchen häufig Abweichungen von der geraden Linie gefunden werden, so kommen doch ebenso oft leicht konkave wie konvexe Formen vor, die aber nie stärker von einer Geraden abweichen, als durch Beobachtungsfehler erklärbar ist. Nun ist die Neigung dieser Geraden, wenigstens bei gleicher Spinngeschwindigkeit, ein Maß für die Geschwindigkeit des Koagulationsablaufs, und es hat sich aus dem Versuchsmaterial eine Gesetzmäßigkeit ableiten lassen, welche die Abhängigkeit dieser Neigung von den Spinnbedingungen darstellt.

Es ist der Zuwachs in $\log \mu$ pro cm Fadenweg:

$$\Delta \log \mu/\mathrm{cm} = \frac{\zeta}{\tau \cdot v_{F_1}}\,; \quad (v_{F_1} \text{ in } \mathrm{m \cdot min^{-1}}) \qquad (16)$$

d. h. in Worten: Die Zunahme des $\log \mu$ pro cm ist umgekehrt proportional dem Fasertiter, der Abzugsgeschwindigkeit und proportional einem Faktor ζ, der von der Fällwassertemperatur abhängig ist nach einer Kurve, die in Abb. 8 dargestellt ist.

Die anderen Spinnbedingungen, also der Deformationsfaktor, die Trichterlänge und -Form sowie die Wasserdurchflußmenge in den gebräuchlichen Grenzen haben keinen bemerkbaren Einfluß.

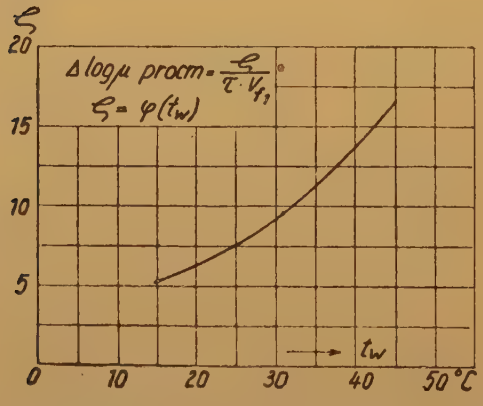


Abb. 8 Der Gradient der Viskositätskurve in Funktion der Fällwassertemperatur für $\tau = 1$ den und $V_{F_1} = 1$ m.min^{-1}

Diese Geraden nun, deren Neigung zur Abszissenachse (Fadenweg im Trichter) durch die Faustformel (16) gegeben ist, haben die weitere Eigenschaft, daß sich ihre rückwärtigen Verlängerungen im allgemeinen in einem Punkte schneiden, und zwar liegt der Schnittpunkt bei $x = 0$ und $\log \mu = 1{,}35$, so daß also die Viskositätskurven, d. h. ihre geradlinigen Äste, von etwa $\log \mu = 4{,}0$ ab aus den Spinnbedingungen direkt berechnet werden können. Mit Zuhilfenahme der Gl. (16) ergibt sich die Gleichung für die Viskositätsgeraden zu:

$$\log \mu = 1{,}35 + \frac{\zeta}{v_{F_1} \cdot \tau} \cdot x\,, \qquad (17)$$

(x in cm)

worin x der Abstand von der Spinndüse in cm ist. Für die Mechanik des Spinnvorgangs ist nun auch nur der geradlinige Ast der Viskositätskurve von Bedeutung, so daß die Unsicherheit bezüglich des Verlaufs der Kurve von der Spinndüse bis zum Beginn des geradlinigen Asts nichts schadet; er wird praktisch vernachlässigt und wurde auch bei der Mehrzahl der Versuche überhaupt nicht berechnet.

Nach oben hin kann die Viskositätskurve aus den Versuchsdaten nur bis zu demjenigen Brausenabstand berechnet werden [Gl. (3)], bei dem die Kurve der wahren Fadengeschwindigkeit noch eine von Null verschiedene Tangente $\frac{dv_F}{dx}$ besitzt. Dort, wo diese Tangente gleich Null wird, wird $\mu = \infty$. Hier zeigt sich klar die Wirkung der Vernachlässigung des elastischen Anteils der Zugkraft in Gl. (3), denn in diesem Punkte ist die wahre Viskosität noch lange nicht so hoch wie die des Blaufadens, für welche Bozza[1]) größenordnungsmäßig den Wert $\log \mu_{Bl} = \sim 10$ angibt. Man wird vielleicht ein zutreffendes Bild für den Gang der Viskosität erhalten, wenn man, wie in Abb. 9, die Gerade, welche aus den Versuchsdaten bis etwa zum Wert $\log \mu = \sim 6{,}5$ ermittelt wird und auch aus der Formel (17) errechenbar ist, weiter verlängert (gestrichelt in der Abbildung), bis sie den Wert $\log \mu = 10$ (Blaufadenzustand) trifft.

Das würde bedeuten, daß die Koagulation noch über den Punkt hinaus andauert, bei dem im allgemeinen die wahre Fadengeschwindigkeit ihren maximalen Wert ($v_F = v_{F_1}$) erreicht. Obwohl die Messung des Faserdurchmessers im unteren Trichterteil schwierig und unsicher ist, hat man doch häufig ein sehr langsames Abnehmen des Faserdurchmessers feststellen können, das wohl in der Kurve der scheinbaren Fadengeschwindigkeit zum Ausdruck kam, nicht mehr jedoch in der wahren Fadengeschwindigkeit. Es ist also wahrscheinlich, daß nach

[1]) G. Bozza, Il processo di filatura del rayon cuproammoniacale, 1937 (unveröffentlicht).

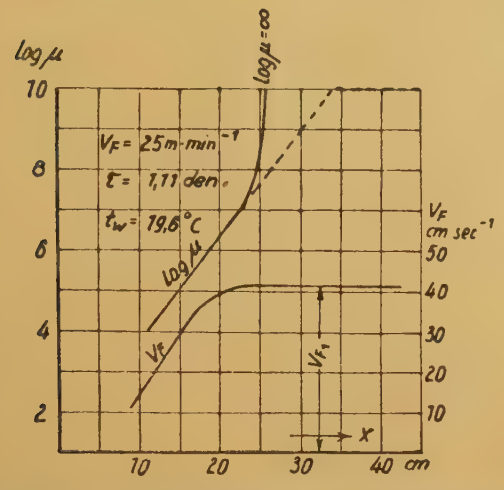


Abb. 9 Der aus Gl. (3) berechnete Verlauf der Viskositätskurve ist von $\log\mu = 4{,}0$ an bis $\log\mu = 6{,}5$ geradlinig, biegt dann rasch nach oben ab und erreicht den Wert ∞ dort, wo die V_{F_1}-Kurve parallel zur Abszissenachse wird. Dieses Verhalten entspricht nicht der Wirklichkeit, weil in Gl. (3) die elastische Kraft vernachlässigt ist. Als wahrscheinlich kann man annehmen, daß die Kurve des $\log\mu$ weiter gradlinig verläuft, bis sie den Wert $\log\mu = 10$ trifft. Von da an bleibt $\log\mu$ konstant (gestrichelte Kurve).

dem Punkt, wo v_F die Höhe der Abzugsgeschwindigkeit v_{F_1} erreicht hat, die Diffusion des Lösungsmittels noch langsam fortschreitet, wodurch der Faserdurchmesser verringert, nicht aber die wahre Fadengeschwindigkeit verändert wird.

Nimmt man nun den geradlinigen Verlauf des $\log\mu$ in Funktion des Spinnweges als ungefähr der Wirklichkeit entsprechend an, so stellt man fest, daß der Unterschied zwischen der wahren Viskosität und der durch die Gl. (3) errechneten erst vom Wert $\log\mu = \sim 6{,}5$ an bedeutend werden kann, daß er aber unterhalb $\log\mu = 6{,}5$ praktisch vernachlässigbar ist; denn man muß bedenken, daß von $\log\mu = 6{,}5$ an die Viskosität bis zum Blaufadenzustand noch um 3 Zehnerpotenzen steigt, und daß im Blaufadenzustand die Elastizitätsgrenze immer größer als die Zugkraft am Trichterende (unter normalen Verhältnissen das doppelte bis dreifache) ist.

Für die Mechanik des Spinnvorgangs spielt im übrigen der Verlauf der Viskosität oberhalb $\log\mu = 6{,}5$ keine sehr wesentliche Rolle, so daß dieser Überlegung an sich nur geringe Bedeutung zukommt.

Die Darstellung des Verlaufs der Koagulation, wie sie hier gegeben wurde, also die Änderung des Logarithmus der Viskosität der Fasermasse bezogen auf den Fadenweg im Spinntrichter, ist für die weiteren Untersuchungen sehr zweckmäßig und bequem, könnte aber dazu verleiten, daß man sich ein falsches Bild über den zeitlichen Verlauf der Koagulation macht.

Betrachtet man den Verlauf der Geschwindigkeit des Fadens in Abbildung 2, so sieht man, daß die Fadengeschwindigkeit im oberen Teil des Trichters sehr niedrig ist, daß also eine lange Zeit vergeht, bis die Fasermasse den Ort erreicht, wo die Geschwindigkeit rasch ansteigt.

Hingegen wird der untere Trichterteil, den die Fasermasse mit der Spinngeschwindigkeit v_{F_1} durchläuft, dementsprechend in sehr kurzer Zeit durchmessen. Die Viskosität beginnt aber merkbar zu steigen erst dort, wo der rasche Geschwindigkeitsanstieg einsetzt; die Folge ist also, daß der zeitliche Ablauf der Koagulation ein ganz anderes Aussehen hat, als der räumliche: Im weitaus größten Teil der Zeit, die ein Element der Fasermasse sich im Trichter befindet, ist die Viskosität sehr niedrig; erst im allerletzten Teil dieser Zeit findet die Verfestigung statt, die demnach sehr rapide vonstatten geht.

Abb. 10 zeigt die Art des zeitlichen Verlaufs der Koagulation für zwei verschiedene Fällwassertemperaturen bei gleichem Fasertiter und gleicher Spinngeschwindigkeit; Abb. 11 dasselbe bei verschiedenen Spinngeschwindigkeiten und ebenfalls entsprechend veränderten Fällwassertemperaturen.

b) Die Kurve der Zugspannung: $\log\sigma = g(x)$

In den Abb. 12, 13 und 14 sind einige charakteristische Kurven des Logarithmus der Zugspannung σ in Funktion des Fadenwegs x dargestellt[2]). Aus Abb. 12 erkennt man den Einfluß der Fällwassertemperatur bei sonst gleichen Spinnbedingungen. In dieser Abb. ist gleichzeitig auch der Verlauf der Zugspannung σ selbst eingezeichnet, aus welchem — bei Verwendung nur eines Ordinatenmaßstabes — nur der Verlauf bei den höheren Werten deutlich erkennbar ist. Man sieht zunächst, daß der Endwert von σ für alle Temperaturen der gleiche ist. Es ist nämlich die Zugkraft am Trichterende f_1 die gleiche (wenigstens ungefähr), d. h. diese ist praktisch unabhängig von der Fällwassertemperatur, und da der Faserquerschnitt q_1 am Trichterende (Blaufaden) bei gleichem Fasertiter der gleiche sein muß, so muß auch die Zugspannung am Trichterende σ_1 von der Temperatur praktisch unabhängig, also die gleiche sein.

[2]) Die in den Kurven der Abb. 12, 13 und 14 hervorgehobenen Punkte beziehen sich auf Abschnitt „d", in dem auf die betreffenden Abb. verwiesen wird.

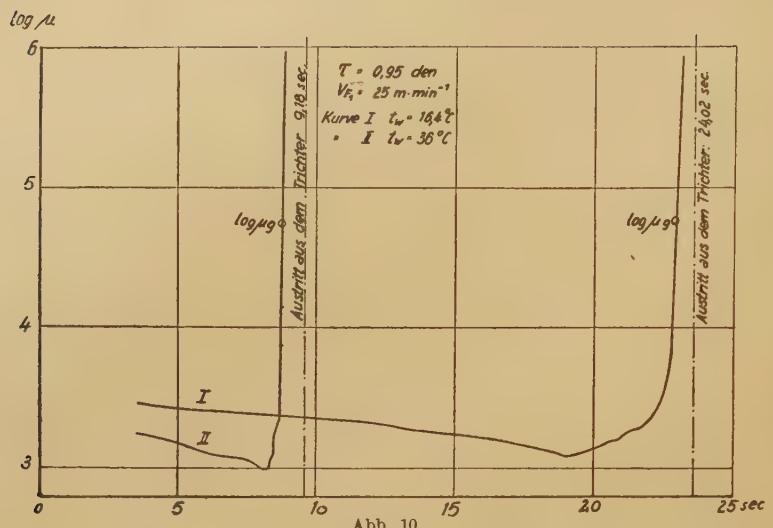


Abb. 10

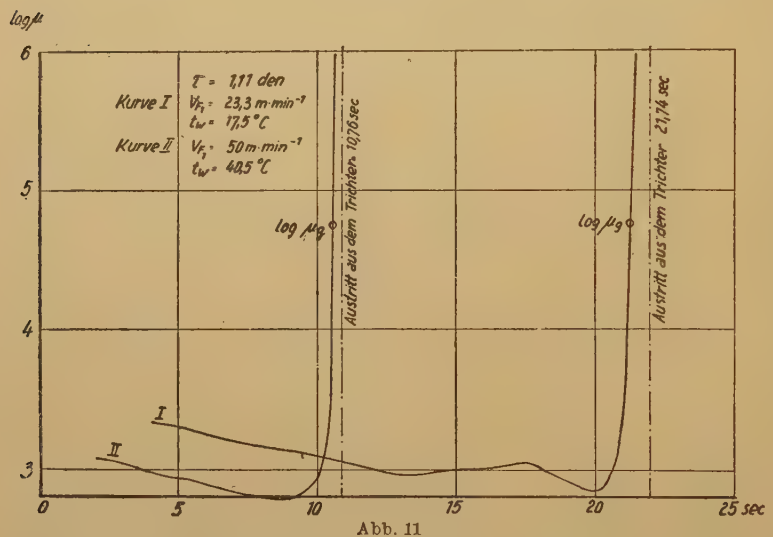


Abb. 11

Abb. 10 und 11 Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Koagulation für verschiedene Spinnbedingungen. Abb. 10 zeigt den Einfluß der Fällwassertemperatur bei gleichem Titer und Abzug. Besonders auffallend ist die Verkürzung der gesamten Verweilzeit der Fasermasseteilchen im Trichter mit steigender Temperatur. In Abb. 11 ist nur der Titer derselbe, Spinngeschwindigkeit und Temperatur sind verändert. Die eigentliche Koagulation, die bei etwa $\log\mu = 4{,}0$ beginnt, erfolgt durchweg in weniger als einer Sekunde bis zum Blaufadenzustand. Viel eindrucksvoller als in den bisherigen Darstellungen des räumlichen Verlaufs kommt hier die Wirkung der Faserbeschleunigung auf die Struktur-Viskosität zur Wirkung: obwohl in der langen Zeit bis zum Einsetzen der Koagulation zweifellos das überschüssige Lösungsmittel aus dem Faden ausgetreten ist und somit die statische Viskosität der Masse erheblich erhöht sein musste, nimmt die wirkliche Viskosität noch ab bis kurz vor Beginn der Koagulation

Die Temperatur macht sich, da auch im Anfangspunkt der Kurve (bei $x = 0{,}4$ cm) die Unterschiede nur ganz geringfügig sind, also im wesentlichen im Verlauf der Kurve zwischen Anfang und Ende bemerkbar, und zwar so, daß bei steigender Temperatur der Anstieg der Kurve früher (nach der Brause zu) einsetzt.

Dies ist die Wirkung von 2 Faktoren: Infolge der rascheren Diffusion bei höherer Temperatur findet die Querschnittsverminderung der Faser rascher statt; damit erfolgt aber auch der Fasergeschwindigkeitsanstieg rascher, welcher wiederum wegen der früher einsetzenden Steigerung der Geschwindigkeitsdifferenz $v_F - v_W$ (Fadengeschwindigkeit minus Wassergeschwindigkeit) einen rascheren Anstieg der Reibungskräfte und damit der Zugkraft zur Folge hat. Diese wiederum wirkt beschleunigend auf die Querschnittsverminderung der Faser.

Die Abbildung zeigt weiter, daß die Zugspannung vom Anfang bis zum Ende des Spinnweges größenordnungsmäßig um das 10^4-fache ansteigt.

Abbildung 13 zeigt das Verhalten von $\log\sigma$ bei verändertem Fasertiter. Für die drei Kurven ist die Abzugsgeschwindigkeit v_{F_1} und der Deformationsfaktor A konstant, die Fällwassertemperatur ist den Fasertitern soweit als möglich angeglichen.

Man sieht, daß die Zugspannung am Trichterende σ_1 vom Fasertiter abhängig ist. Da, wie wir noch zeigen werden, die Zugkraft am Trichterende f_1 nicht nur von der Fällwassertemperatur, sondern auch vom Fasertiter praktisch unabhängig, der Faserquerschnitt (Blaufaden) aber proportional dem Fasertiter ist, so ergibt sich einfache umgekehrte Proportionalität zwischen Zugspannung σ_1 und Fasertiter.

$$\sigma_1 = c \cdot \tau^{-1} \qquad (18)$$

Der Proportionalitätsfaktor c kann leicht aus einer später mitgeteilten Faustformel für die Zugkraft am Trichterende berechnet werden.

Es ist:

$$\sigma_1 = \frac{f_1}{q_1}$$

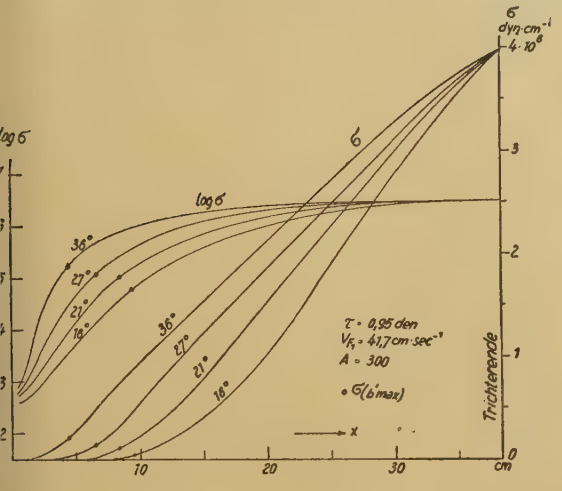


Abb. 12

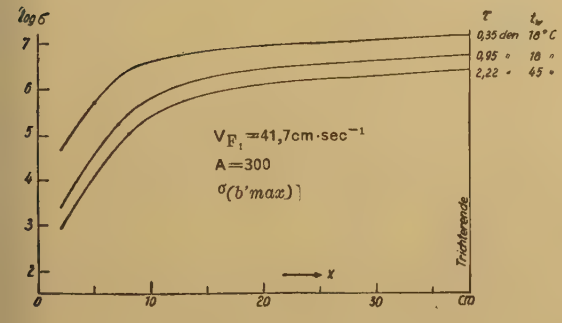


Abb. 13

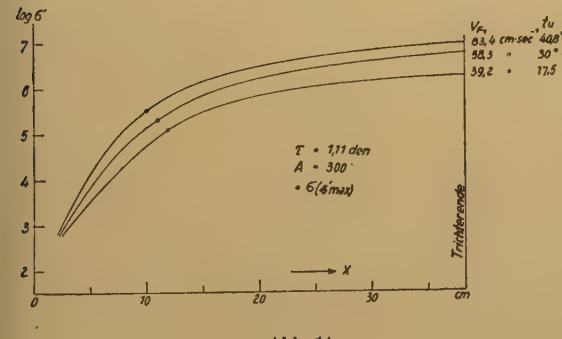


Abb. 14

Nach der später angegebenen Gl. (26) ist die Zugkraft am Trichterende:

$$f_1 = 0{,}034 \cdot v_{F_1} \cdot L \text{ dyn} \quad (v_{F_1} \text{ in m} \cdot \text{min}^{-1};\ L \text{ in cm})$$

Der Faserquerschnitt am Trichterende q_1 ist:

$$q_1 = \frac{Q_1}{v_{F_1}}, \quad \text{wo } Q_1 \text{ die Fasermasse ist,}$$

welche pro sec. durch das Trichterende geht. Diese aber ist, wegen der Diffusion des Lösungsmittels, gleich dem 0,7fachen der sekundlich aus der Brausenöffnung austretenden Lösungsmenge Q_L, welche aus Gl. (12) berechnet werden kann. Somit ist:

$$q_1 = \frac{0{,}7 \cdot Q_L}{v_{F_1}}$$

und, da in Q_L außer konstanten Zahlenfaktoren nur der Fasertiter τ und die Spinngeschwindigkeit v_{F_1} enthalten sind:

$$q_1 = 0{,}67 \cdot 10^{-5} \cdot \tau \text{ cm}^2.$$

Es ergibt sich so endlich die Zugspannung am Trichterende nach der Faustformel:

$$\sigma_1 = 5 \cdot 10^8 \frac{v_{F_1} \cdot L}{\tau} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad (19)$$

(v_{F_1} in m · min^{-1}; L in cm)

Abb. 14 zeigt den Einfluß der Abzugsgeschwindigkeit. Der Fasertiter ist für die drei Kurven der gleiche, ebenso der Deformationsfaktor. Die Temperatur ist so angeglichen, daß der räumliche Verlauf der Koagulation bei den drei Versuchen der gleiche ist.

Steigende Abzugsgeschwindigkeit erhöht also die Zugspannung, und zwar gilt, da auch die Zugkraft der Abzugsgeschwindigkeit proportional ist, einfache Proportionalität zwischen Abzug und Zugspannung am Trichterende σ_1. Damit sind die wesentlichen Beziehungen zwischen den Kennlinien und den Spinnbedingungen qualitativ dargestellt. Als einflußreich haben sich erwiesen der Fasertiter τ, die Fällwassertemperatur t_W und die Spinngeschwindigkeit v_{F_1}. Von den übrigen Spinnbedingungen ist zu sagen, daß der Deformationsfaktor A im großen gesehen keinen Einfluß auf die Lage und Form der Kennlinien hat.

Die Trichterlänge L hat keinen Einfluß außer dem, daß durch sie bei sonst gleichen Spinnbedingungen die Zugspannungskurve verlängert wird, d. h. σ_1 wird entsprechend höher, da ja mit der Trichterlänge auch die durch die Wasserreibung geweckte Zugkraft wächst.

Eine solche Steigerung der Zugkraft ist jedoch für den Faden im Blaufadenzustand ohne wesentliche Bedeutung, da bei normalem Fasertiter und normaler Abzugsgeschwindigkeit erst durch einen mehrere Meter langen Trichter die Elastizitätsgrenze des Blaufadens erreicht werden würde.

Einen sehr geringen Einfluß hat auch die sekundlich durch den Trichter strömende Wassermenge, wenigstens in den praktisch vorkommenden Grenzen.

Von Einfluß werden natürlich sein die chemische Zusammensetzung der Lösung (vielleicht auch die Art des Zelluloserohstoffs) und die des Wassers. Doch sind, wie schon gesagt, diese beiden Faktoren im Rahmen der bisherigen Versuche außer Betracht gelassen worden.

c) Die Kurve der Fadengeschwindigkeit: $v_F = q(x)$

Von den Abhängigkeiten der v_F-Kurve von den Spinnbedingungen ist nur die von der Temperatur des Fällwassers hier dargestellt (Abbildung 15), weil die anderen Spinnbedingungen keinen besonderen charakteristischen Einfluß ausüben. Die Kurven zeigen den Verlauf der Fadengeschwindigkeit für eine Temperaturenreihe, welche bei dem Fasertiter $\tau = 0{,}95$ den., der Spinngeschwindigkeit $v_{F_1} = 41{,}7$ cm und dem Deformationsfaktor $A = 300$ ausgeführt wurde. Das Temperaturintervall betrug im ganzen 20° C (von 16—36° C).

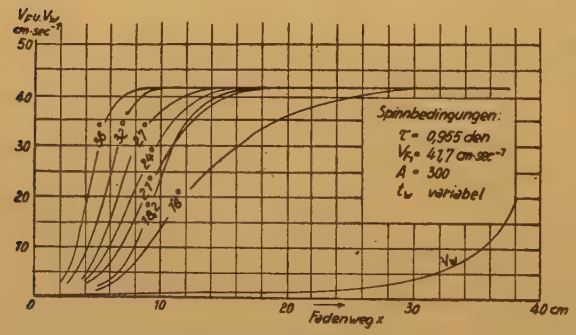


Abb. 15 Kurven der Fadengeschwindigkeit V_F bei verschiedenen Fällwassertemperaturen

Zu bemerken ist nur, daß der Steilanstieg der Kurve, wie zu erwarten, um so früher einsetzt und um so steiler verläuft, je höher die Temperatur ist. Bei der Kurve, die der niedrigsten Temperatur (16° C) zugehört, ist schon die Bedingung, daß der Blaufadenzustand noch vor dem Trichterende erreicht sei, wahrscheinlich nicht mehr erfüllt. Unter der Annahme, daß $\log \mu$ linear bis zum Blaufadenzustand verläuft, wäre zwar der Blaufadenzustand bei $x = 32$ cm erreicht, also noch innerhalb des Trichters, die Fadenprofilmessung jedoch hat gezeigt, daß dort noch nicht derjenige Faserquerschnitt erreicht war, der dem Blaufadenzustand entspricht, d. h. der Faserquerschnitt nahm, obwohl in den allerletzten Zentimetern des Trichters wegen zu starker seitlicher Bewegung der Fasern nicht mehr meßbar, wahrscheinlich noch außerhalb des Trichters ab. Bei solch niedriger Temperatur ist auch der Faktor ζ (Abb. 8) unsicher, so daß dem Wert $x_{Bl} = 32$ cm keine große Sicherheit innewohnt.

Von den übrigen Spinnbedingungen ist zu sagen, daß sich eine Änderung des Fasertiters ganz ähnlich wie die Änderung der Temperatur auswirkt, d. h. man kann bei verschiedenen Fasertitern dann sehr ähnlich verlaufende v_F-Kurven erzielen, wenn man die Fällwassertemperatur entsprechend ändert.

d) Der Verlauf des Zuwachses der Fadengeschwindigkeit pro cm Fadenweg $b' = \frac{dv_F}{dx} = k(x)$ und die Entstehung der Faserbrüche (Spinnborsten)

Die Ableitung der Fadengeschwindigkeit nach dem Fadenweg ist einer der Faktoren der Gl. (3), aus welcher die Viskosität der Fasermasse berechnet wird.

Der Quotient $\frac{dv_F}{dx}$ wird als „Zuwachs der Fadengeschwindigkeit" und zur Abkürzung häufig mit „b' bezeichnet zur Unterscheidung von der Fadenbeschleunigung $b = \frac{dv_F}{dt}$

$$= \frac{v_F \cdot dv_F}{dx}$$

$$= v_F \cdot b' .$$

Die allgemeine Form der Kurve $b' = k(x)$ ist sofort aus der Form der Fadengeschwindigkeitskurve abzulesen und in Abb. 16 dargestellt. Ihr Maximum entspricht der steilsten Stelle der Fadengeschwindigkeitskurve. b' wird Null, wo v_F den konstanten Wert der Spinngeschwindigkeit v_{F_1} erreicht.

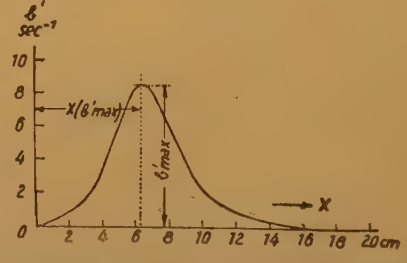


Abb. 16 Typische Kurve des Geschwindigkeitszuwachses der Fasermasse $b' = \frac{dv_F}{dx}$

Der Ort (Brausenabstand) des Maximums $x_{(b'max)}$ und seine Höhe (b'max) sind von Bedeutung für den ungestörten Ablauf des Spinnvorgangs; die Versuche haben näm-

lich ergeben, daß an der Stelle $x_{(b'max)}$ Faserbrüche entstehen, wenn die Zugspannung an dieser Stelle ein gewisses Maß überschreitet. Die Zugspannung $\sigma_{(b'max)}$ aber steht wiederum in Beziehung zur Höhe des Maximums des Geschwindigkeitszuwachses b'max.

Durch direkte Beobachtung kann man die Stelle im Spinntrichter, an welcher Faserbrüche entstehen, nicht mit Sicherheit feststellen. Es gibt aber eine einfache Möglichkeit, diese Stelle zu finden, indem man den Titer der abgerissenen Fasern feststellt. Dieser beträgt im Durchschnitt $\tau = 4$ den., wenn der Titer der normalen Einzelfaser 1,2 den. ist[8]). Das bedeutet, daß diese „Haarborsten" nicht im untersten Trichterteil entstehen, sondern weiter oben, wo der Faserquerschnitt noch ungefähr 3—4mal dicker ist als am Trichterende. Diese Feststellung aber führt bereits in die Gegend, wo das Maximum des Geschwindigkeitszuwachses sich befindet. Ermittelt man nun aus den Beobachtungsdaten der Versuche den Faserquerschnitt am Orte $x_{(b'max)}$ in seinen Beziehungen zu den Spinnbedingungen, so findet man Abhängigkeiten von der Fällwassertemperatur, vom Deformationsfaktor, vor allem aber vom Fasertiter. Und zwar zeigt sich, daß die Gesamtmittelwerte des Faserquerschnitts $q_{(b'max)}$ einfach proportional dem Fasertiter sind.

Die Beziehung lautet:

$$q_{(b'max)} = 1{,}96 \cdot 10^{-5} \cdot \tau \text{ cm}^2 \qquad (20)$$

Für den Fasertiter $\tau = 1{,}2$ den. würde also

$$q_{(b'max)/1{,}2\ den} = 2{,}35 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2$$

betragen.

Setzt man für die Zellulosenkonzentration an dieser Stelle den Wert 0,10 (Lösung 0,09, Blaufaden 0,13), so würde die getrocknete Faser, die an dieser Stelle abreißt, den Querschnitt $2{,}35 \cdot 10^{-6}$ cm² besitzen. Dies allerdings nur unter der Bedingung, daß eine solche abgerissene Faser beim Trockenvorgang in gleicher Weise schrumpfen würde wie eine normal unter Spannung gesponnene Faser, deren Schrumpfung nach erfolgter Trocknung ca. 10% beträgt. Das wird nun keinesfalls so sein; vielmehr ist zu vermuten, daß eine abgerissene Faser, die nun keinen Spannungen mehr ausgesetzt ist, um etwa 30% schrumpft, wie das für spannungslos hergestellte Fäden festgestellt wurde. Damit würde der Querschnitt auch um rund 30% dicker werden und man würde so für die trockene Haarborste, wenn sie im Ort $x'_{(b'max)}$ gerissen ist, auf einen Querschnitt von rund $3 \cdot 10^{-6}$ cm² kommen. Dieser Querschnitt aber entspricht einem Titer von 4 den., wie er als Durchschnittswert für Haarborsten angegeben wird.

Es ist von Interesse, festzustellen, in welchem Koagulationszustand sich die Faser an dieser Stelle der Bruchgefahr befindet. Wie zu erwarten, ist es ein sehr niedriger Zustand. Die Viskosität am Ort von b'_{max} ist abhängig vom Fasertiter. Diese Abhängigkeit fiel sofort auf, so daß es unangebracht war, einen Gesamtmittelwert zu bilden. Immerhin ist diese kleine Abhängigkeit vom Fasertiter nicht sehr bedeutend. Im Gebrauchsgebiet beträgt die Viskosität $\mu_{(b'max)}$ etwa 7000 Poisen, die Fasermasse ist also noch eine zähe Flüssigkeit.

Aus den Versuchen, bei denen deutlich Faserbrüche auftraten, wurde nun festgestellt, daß dies geschah, wenn die Zugspannung an dem Ort $x_{(b'max)}$ den ungefähren Wert von $\sigma_{(b'max)} = 3 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} überschritt. Diese Zahl gilt für den zu den Versuchen verwendeten Zelluloserohstoff und darf nicht verallgemeinert werden.

Es ist nun selbstverständlich damit nicht gesagt, daß diese Zugspannung die tatsächliche Bruchfestigkeit der Fasermasse in dem Zustand $\mu_{(b'max)}$, also bei etwa $\mu = 7000$—9000 Poisen sei, denn es reißen bei solchen Spinnbedingungen, welche zu diesem Wert der Zugspannung führen, ja nur vereinzelte Fasern, und natürlich zunächst diejenigen, welche aus irgend einem Grunde schwächer sind als die übrigen. Man kann aber diese Zahl ansehen als die Grenze für ein störungsfreies praktisches Spinnen, und diese Erkenntnis ist darum wichtig, weil die Zugspannung $\sigma_{(b'max)}$ eine Funktion der Spinnbedingungen ist. Sie ist, wie die generelle Darstellung unter „b" zeigt, mit dem Verlauf der Zugspannungskurve abhängig vom Fasertiter, von der Fällwassertemperatur und von der Spinngeschwindigkeit (Abb. 12—14).

Deren Werte müssen also durch den Grenzwert von $\sigma_{(b'max)}$ ebenfalls begrenzt sein; d. h. man darf beim Trichterspinnverfahren ohne die Gefahr von Faserbrüchen in der Verfeinerung des Fasertiters und der Erhöhung der Abzugsgeschwindigkeit nicht über ein gewisses Maß gehen, welches durch den Grenzwert von $\sigma_{(b'max)} = \sigma_r =$ ca. $3 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} gegeben ist, weil eben die Zug-

[8]) Es handelt sich hierbei um die sogenannten „Spinn- oder Haarborsten", im Gegensatz zu den meist mit dicken Köpfen versehenen groben „Borsten", welche durch Verstopfung von Brausenlöchern entstehen.

spannung im ganzen Trichter einen durch die Spinnbedingungen gegebenen Verlauf hat.

An Hand der im vorigen Paragraphen gebrachten Beispiele für den Einfluß der Spinnbedingungen auf die Form der log σ-Kurve läßt sich nun die Abhängigkeit der Größe von $\sigma_{(b'max)}$ von den Spinnbedingungen leicht ermitteln. In den Abbildungen 12, 13 und 14 sind die Werte log $\sigma_{(b'max)}$ als Punkte bezeichnet. Man sieht, $\sigma_{(b'max)}$ steigt mit steigender Fällwassertemperatur und Spinngeschwindigkeit und mit abnehmendem Fasertiter. Der Einfluß der Fällwassertemperatur ist verhältnismäßig schwach und praktisch auch deswegen fast vernachlässigbar, weil im Fabrikationsbetrieb die Temperaturspanne, bezogen auf gegebene Fasertiter und gegebene Spinngeschwindigkeit, wegen des gewünschten Griffs sehr eng ist. Man erhält somit eine für praktische Bedürfnisse ausreichende Regel, wenn man Spinngeschwindigkeit und Fasertiter in diejenige Beziehung bringt, bei welcher $\sigma_{(b'max)} = \sigma_r = 3 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} ist.

Die Diskussion des Versuchsmaterials ergibt Proportionalität zwischen $\sigma_{(b'max)}$ und der Spinngeschwindigkeit v_{F_1}.

Sie ergibt ferner eine Beziehung zwischen $\sigma_{(b'max)}$ und dem Fasertiter, welche in Tabelle 2 zusammengestellt ist.

Tabelle 2

τ den	$\sigma_{(b'max)}$ dyn · cm^{-2}	log $\sigma_{(b'max)}$	$\frac{1}{\tau}$
0,345	$5{,}65 \cdot 10^5$	5,752	2,90
0,455	3,50	5,544	2,22
0,555	3,30	5,519	1,80
0,95	1,30	5,114	1,05
1,11	1,09	5,037	0,90
1,67	0,87	4,940	0,60
2,22	0,75	4,875	0,455

In dieser Tabelle stellen die Werte der zweiten Spalte die Mittelwerte aller $\sigma_{(b'max)}$-Werte bei $v_{F_1} = 25$ m · min^{-1} dar. Die dritte Spalte gibt den Logarithmus dieser Mittelwerte und die vierte Spalte den reziproken Wert der Titer an.

Die Beziehung läßt sich gut wiedergeben durch den Ausdruck:

$$\log \sigma_{(b'max)} = 4{,}725 + \frac{0{,}36}{\tau} \qquad (21)$$

wie Abb. 17 das zeigt.

Da diese Beziehung nur für die Spinngeschwindigkeit $v_{F_1} = 25$ m · min^{-1} gilt, im übrigen aber Proportionalität zwischen $\sigma_{(b'max)}$

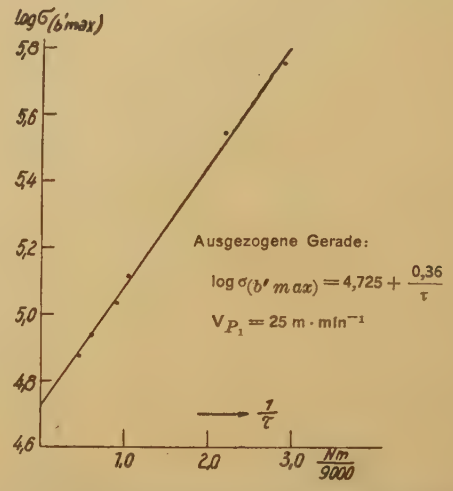


Abb. 17 Die Zugspannung im Ort der maximalen Faserbeschleunigung in Funktion des Fasertiters

und v_{F_1} herrscht, so kann, obwohl letztere Beziehung wegen zu geringen Versuchsmaterials noch unsicher ist, als vorläufiger Ausdruck geschrieben werden (wobei v_{F_1} immer in m · min^{-1} einzusetzen ist):

$$\log \sigma_{(b'max)} = 4{,}725 - 1{,}398 + \frac{0{,}36}{\tau} + \log v_{F_1}$$

$$\log \sigma_{(b'max)} = 3{,}327 + \frac{0{,}36}{\tau} + \log v_{F_1} \qquad (22)$$

Aus dieser Beziehung geht nun die folgende für die Praxis wichtige Feststellung hervor: Setzt man in die Gl. (22) den Grenzwert der Zugspannung σ_r mit $3 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} (log $3 \cdot 10^5 = 5{,}477$) ein, so erhält man eine Beziehung zwischen Fasertiter τ und Spinngeschwindigkeit v_{F_1}, welche die äußersten möglichen Bedingungen für faserbruchfreies Spinnen darstellt. Die Gleichung für diese Beziehung lautet somit:

$$\log v_{F_1} = 5{,}477 - 3{,}327 - \frac{0{,}36}{\tau}$$

oder:

$$\boxed{\log v_{F_1} = 2{,}150 - \frac{0.36}{\tau}} \qquad (23)$$

Nach Delogarithmierung erhält man die Kurve der Abb. 18, welche zeigt, daß die für störungsloses Spinnen maximal mögliche Spinngeschwindigkeit mit zunehmendem Fasertiter wächst, sich aber asymptotisch einem Maximalwert nähert, der für $\tau = \infty$, wobei der Ausdruck $\frac{0{,}36}{\tau} = 0$ wird, $v_{F_1} = 140$ m · min^{-1} beträgt.

Diese Beziehung wird durch die Fabrikationserfahrung im praktisch erprobten Bereich (etwa zwischen $\tau = 0{,}6$ und 1,5 den.)

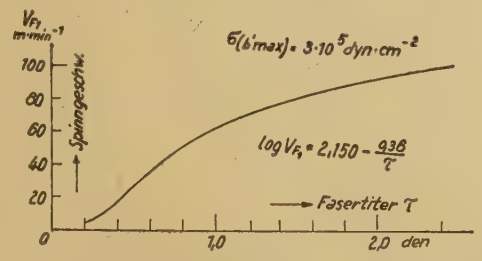


Abb. 18 Grenzbedingungen für faserbruchfreies Spinnen

sehr gut bestätigt. Starke Extrapolationen nach oben und besonders nach sehr feinen Fasertitern zu sind nicht empfehlenswert.

Daß die Fällwassertemperatur einen gewissen Einfluß auf die besprochene Beziehung hat, wurde bereits erwähnt. Ähnliches gilt für den Deformationsfaktor. Dessen Erniedrigung würde die Kurve der Abb. 18 im ganzen etwas zu heben erlauben, jedoch wäre der geringe erzielbare Gewinn erkauft mit der größeren Gefahr des Verstopfens der Brausenlöcher, so daß es für die bekanntlich bis jetzt nicht einwandfrei filtrierbare Spinnlösung immer noch das Richtigste ist, mit einem Deformationsfaktor in der Gegend von 300 bis 500 zu arbeiten, was bei den üblichen Fasertitern einem Brausenlochdurchmesser von etwa 0,8 mm entspricht. Die Darstellung der Abb. 18 ist also für praktische Bedürfnisse ausreichend.

Es ist hiermit die wichtige Feststellung gemacht, daß die Begrenzung der Spinngeschwindigkeit bei gegebenem Fasertiter durch die Zwangsläufigkeit des Zugspannungs- bzw. Zugkraftverlaufs im Spinntrichter verursacht wird. Die Beseitigung dieser Begrenzung kann also nur durch eine grundsätzliche Änderung des Spinnapparates ermöglicht werden.

e) Der Verlauf der Zugkraft $f = u(x)$

Wegen des generellen Verlaufs der Zugkraftkurve verweisen wir auf die schon anläßlich der Darlegung der Berechnungsart der Zugkraftkurve ausgeführte Beschreibung und beschränken uns hier auf die Gesetzmäßigkeiten, die wir für die Zugkraft am Trichterende finden.

Wir erinnern daran, daß diese Zugkraft gegeben ist durch die gesamte Reibungskraft $f_l = \beta \int (v_F - v_W) dx$, [aus Gl. (7_1)], vermehrt um den Betrag von f_{min}. Der Einfluß der Fadenschwere ist am Trichterende selbstverständlich gleich Null. Wir haben also:

$$f_1 = f_{min} + \beta \int (v_F - v_W) dx \text{ dyn} \qquad (24)$$

Es ist nun zunächst zu sagen, daß für die Größe f_{min} keine einwandfreien Abhängigkeiten von den Spinnbedingungen gefunden werden konnten. Zweifellos sind solche vorhanden und sind auch zum Teil angedeutet, doch werden sie verwischt durch Einflüsse, die wahrscheinlich mit Inhomogenitäten der Lösung zusammenhängen.

Die Größe von f_{min} schwankte bei den Versuchen zwischen 0,5 und 3,5 dyn. Für das folgende wird die vorläufige Vereinfachung eingeführt, daß f_{min} überhaupt konstant sei und für seine Größe der Mittelwert:

$$f_{min} = 1{,}5 \text{ dyn}$$

festgesetzt, so daß die Gleichung für die Zugkraft am Trichterende nun lautet:

$$f_1 = 1{,}5 + \beta \int (v_F - v_W) dx \text{ dyn} \qquad (25)$$

In dem Koeffizienten β ist außer reinen Zahlen und den bekannten Werten für die Dichte und die Viskosität des Wassers nur ein nicht genau bekannter Koeffizient α enthalten, [Gl. (7)], dessen Größe aus den Versuchen bestimmt werden konnte (vgl. Teil A, S. 182). Er hat sich als abhängig vom Fasertiter erwiesen, wie Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3

τ=	0,35	0,45	0,55	0,95	1,11	1,67	2,22	25,0	50,0 den.
α=	0,53	0,58	0,63	0,68	0,83	0,97	1,03	2,28	3,30

Diese Abhängigkeit kann befriedigend ausgedrückt werden durch die Beziehung:

$$\alpha = 0{,}8 \cdot \tau^{1/3}$$

Damit ist alles, was in Gl. (25) vor dem Integralzeichen steht, bekannt bzw. aus den Spinnbedingungen berechenbar.

Das Integral selbst teilt man nun zweckmäßiger Weise:

$$\int (v_F - v_W) dx = \int v_F dx - \int v_W dx$$

Der Ausdruck $\int v_W dx$, d. h. die von der Wassergeschwindigkeitskurve und der Abszissenachse (Fadenweg im Trichter) eingeschlossene Fläche ist aus der sekundlichen Wassermenge und der geometrischen Trichterform errechenbar und ist zudem für die große Mehrzahl der Versuche ein konstanter Wert, da mit einem einzigen Spinntrichter von gegebener Form und derselben Wassermenge von $Q_W = 5$ cm³ · sec⁻¹ gearbeitet wurde.

Der Ausdruck $\int v_F dx$, d. h. die von der Fadengeschwindigkeitskurve und der Abszissenachse eingeschlossenen Fläche ist natürlich abhängig von den Spinnbedingungen, d. h. für den gegebenen Trichter von Fasertiter, Fällwassertemperatur und Spinngeschwindigkeit. Das Versuchsmaterial hat er-

laubt, die Abhängigkeit des Werts $\int v_F dx$ von Fasertiter und Fällwassertemperatur für die konstante Spinngeschwindigkeit von 25 m · min^{-1} in Form von Kurvenscharen aufzustellen (Abb. 19).

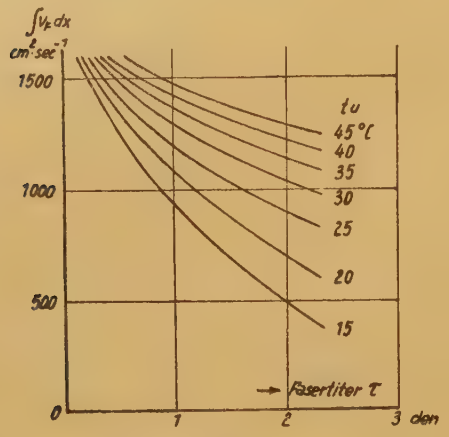


Abb. 19

Rechnet man nun nach Gl. (25) mit Hilfe der beiden durch die Versuche ermittelten Gesetzmäßigkeiten für den Koeffizienten α und den Wert $\int v_F dx$ die Zugkraft f_1 für eine größere Anzahl verschiedener Fasertiter und Fällwassertemperaturen (jedoch bei gleicher Spinngeschwindigkeit) aus, so erhält man die Kurven, die in Abb. 20 dargestellt sind.

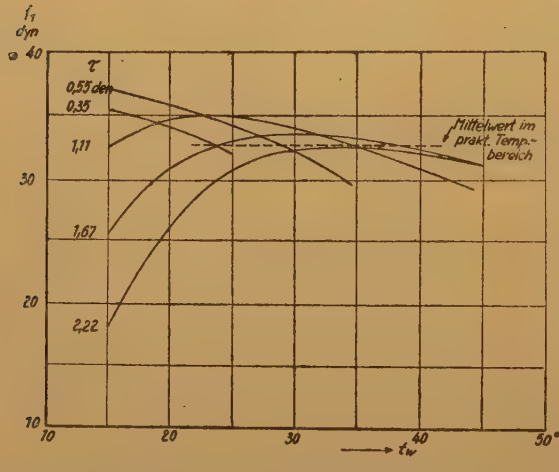


Abb. 20 Die Zugkraft am Trichterende f_1 in Funktion der Fällwassertemperatur für verschiedene Fasertiter nach Gl. (25). Die möglichen Fällwassertemperaturen liegen für die beiden feinsten Titer zwischen 15 u. 25°C, für die beiden mittleren zwischen 20 u. 40°C, für den dicksten zwischen 35 u. 45°C. Länge des Trichters 38,3 cm, Spinngeschwindigkeit 25 m.min^{-1}, Wassermenge 5 cm³·sec^{-1}

Hier sieht man deutlich, wie das bei den Versuchen zunächst außerordentlich überraschende Ergebnis zustande kommt, daß nämlich im Bereich derjenigen Fällwassertemperaturen, bei denen man die einzelnen Titer überhaupt spinnen kann, die Zugkraft am Trichterende f_1 fast völlig konstant, d. h. unabhängig von Fasertiter und Fällwassertemperatur ist.

Es hat sich — bei der Geschwindigkeit $v_F = 25$ m · min^{-1} und der Trichterlänge von $L = 38{,}3$ cm — der mittlere Wert für f_1 zu 32,5 dyn. ergeben. Die Abweichungen von diesem Wert waren jederzeit gering und kaum größer, als sie durch Meßfehler oder Störungen in der Spinnanordnung werden konnten.

Als weitere Gesetzmäßigkeit hat sich dann noch die nahezu vollständige Proportionalität zwischen der Zugkraft f_1 einerseits und der Spinngeschwindigkeit v_F, sowie der Trichterlänge L andererseits ergeben. Es konnte damit die allgemeine Gleichung aufgestellt werden:

$$f_1 = 0{,}00104 \cdot v_{F_1} \cdot L\,[1{,}5 + \beta(\int_{x f_{min}}^{x=L} v_F dx - \int_{x f_{min}}^{x=L} v_W dx)]\ \text{dyn} \qquad (25_{,1})$$

In dieser Gleichung braucht nur der Wert $\int v_F dx$ den Kurvenscharen der Abb. 19 entnommen werden; alle anderen Größen sind aus den Spinnbedingungen gegeben bzw. aus diesen berechenbar. Für Überschlagsrechnungen kann man sich der Vereinfachung bedienen, daß im praktischen Bereich und bei konstanter Wassermenge, f_1 unabhängig von τ und t_W ist und erhält damit die einfache Faustformel:

$$f_1 = 0{,}034 \cdot v_{F_1} \cdot L\ \text{dyn} \qquad (26)$$

Natürlich ist außer der Zugkraft f_1 am Trichterende auch der gesamte Verlauf der Zugkraft von den Spinnbedingungen abhängig; auf Einzelheiten werden wir erst später zurückkommen.

2. Die Reißfestigkeit und die Spinnbedingungen

Die bisher betrachteten Ergebnisse haben im wesentlichen eine zahlenmäßige Beschreibung der Veränderung der mechanischen Größen im Spinntrichter gebracht, die den Spinnprozeß charakterisieren, und damit einen sehr erwünschten Einblick in die Vorgänge beim Spinnen. Für die Klärung der Probleme, die für die praktische Kunstseidenherstellung gelöst werden sollten, hat sich indessen erst ein, immerhin recht wichtiges, Resultat abgezeichnet, nämlich die Feststellung, unter welchen Umständen Faserbrüche entstehen und daß mit diesen Umständen eine durch den Mechanismus des

Streckspinnvorgangs gegebene, zunächst unübersteigbare Grenze für die Kombination Fasertiter-Spinngeschwindigkeit gegeben ist.

Wir gehen jetzt daran, die Bestimmungen der Reißfestigkeit der aus den Versuchen gewonnenen Fasern in unsere Betrachtungen einzubeziehen, um festzustellen, von welchen mechanischen Faktoren des Spinnvorgangs dieselbe abhängig ist, in der Hoffnung, auch hierfür die Ursachen zu finden, welche eine wesentliche Erhöhung der Reißfestigkeit bei der Kupferseide bisher verhinderten. Wir gehen dabei von der an sich plausiblen Vorstellung aus, daß die Reißfestigkeit von der mizellaren Struktur der fertigen Faser abhängt und daß diese bei gegebenem Chemismus des Koagulationsvorgangs bestimmt wird durch zwei mechanische Faktoren, nämlich durch die Plastizität oder Viskosität der Fasermasse und die auf sie wirkende Zugspannung.

Ganz allgemein wird man sagen müssen, daß die endgültige Struktur der Faser das Ergebnis des gesamten Spinnvorgangs ist, daß also alle Koagulationszustände von der Spinnbrause bis zum Trichterende und alle zugehörigen Zugspannungen ihren Beitrag zur endgültigen Struktur liefern.

Das Ziel des Spinnvorgangs zur Erreichung hoher Festigkeit muß natürlich das sein, daß unter der Einwirkung der Zugspannung während der Verfestigung der Fasermasse eine solche Lagerung der mizellaren Bausteine zustande kommt, daß die größtmöglichen intermizellaren Kräfte zur Geltung kommen. Das bedeutet bei Zugrundelegung der heutigen Vorstellungen vom Bau der Zellulosemizellen eine möglichst gute Parallelausrichtung der Mizellen zur Faserachse und eine möglichst hohe Packungsdichte, beide gleichmäßig über den Fasertiter verteilt.

Aus dieser grundlegenden Vorstellung wäre nun zunächst zu erwarten, daß die Festigkeit eine einfache Funktion der Zugspannung sein müßte, wenn man die Voraussetzung macht, daß die mizellare Struktur im Faserquerschnitt selbst homogen ist; wir müssen uns ja vorstellen, daß sowohl die Mizellorientierung als die Lagerungsdichte um so vollständiger werden, je höher die Zugspannung im gesamten Verlauf des Spinnvorgangs ist. Aus den vorhergehenden Abschnitten wissen wir nun, daß die Zugspannungskurve allgemein um so höher liegt, je höher die Spinngeschwindigkeit und je feiner der Fasertiter ist. Wir hätten also Festigkeitssteigerung zu erwarten mit zunehmender Spinngeschwindigkeit und mit abnehmendem Fasertiter. Bezüglich der vorausgesetzten homogenen Verteilung der mizellaren Struktur über den Faserquerschnitt können wir bisher nur sagen, daß alle Untersuchungen an fertigen Fasern diese Voraussetzung bestätigen, daß sie aber im Widerspruch steht mit den Vorstellungen, die wir uns notgedrungen aus den Gegebenheiten des Spinnvorgangs machen müssen. Die Versuche zeigen nun, daß der erwartete Zusammenhang zwischen Festigkeit und Fasertiter besteht, daß sich aber für die Abhängigkeit der Festigkeit von der Spinngeschwindigkeit eine merkwürdige und komplizierte Funktion ergibt. Wir betrachten zunächst die Beziehung zwischen Festigkeit und Fasertiter. Die Tabelle 4 zeigt die Änderung der Festigkeit, wenn man bei konstanter Spinngeschwindigkeit den Fasertiter ändert; in der Tabelle ist auch — als Ersatz für den Gesamtverlauf der Zugspannungskurve — deren Endwert, die Zugspannung am Trichterende σ_1, eingetragen.

Tabelle 4

τ den	σ_1 dyn·cm^{-2}	F g/100 den
2,22	$2{,}15 \cdot 10^8$	93
1,67	2,88	112
1,11	4,30	132
0,95	5,00	134
0,55	8,70	163
0,45	10,60	171
0,35	14,00	183

Die graphische Darstellung der beiden Zusammenhänge zeigen die Abb. 21a und 21b. Hiernach würde also die erwartete Zunahme der Festigkeit mit wachsender Zugspannung eintreten.

Zweifelt man aber an der homogenen Verteilung der Mizellstruktur im Faserquerschnitt — und dieser Zweifel ist sicher sehr berechtigt, wenn man an die Art des Spinnvorgangs, nämlich an die Reibung der Faser am Wasser und die Diffusion des Lösungsmittels durch die Faseroberfläche denkt —, so ist dieser Zusammenhang zwischen Festigkeit und Zugspannung nicht beweiskräftig, weil eben auch der Fasertiter geändert wurde, und eine Inhomogenität der Faserquerschnittsstruktur sich so äußern würde, daß selbst bei gleicher Zugspannung für alle Titer sich doch die Festigkeit mit dem Titer ändern müßte.

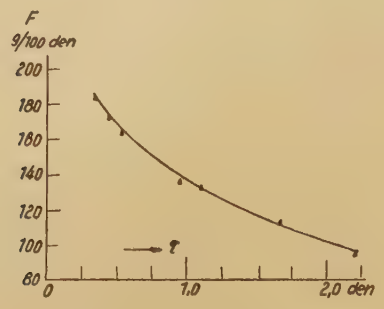


Abb. 21a Die Beziehung zwischen Reißfestigkeit u. Fasertiter; Mittelwerte aller Versuche bei $V_{F_1}=25\,m\cdot min^{-1}$

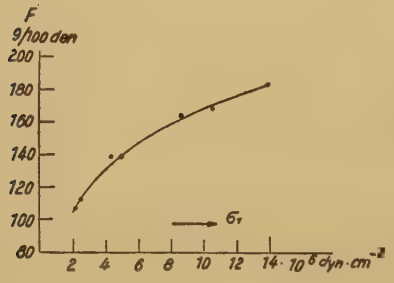


Abb. 21b Die Beziehung zwischen Reißfestigkeit und Zugspannung; Mittelwerte aller Versuche bei $V_{F_1}=25\,m\cdot min^{-1}$

So haben wir denn auch Versuche gemacht, bei welchen die Zugspannungskurven, sei es durch Veränderung der Spinngeschwindigkeit oder durch Veränderung der Trichterlänge, für die verschiedenen Titer soweit wie möglich einander angenähert wurden. Diese Versuche brachten das bemerkenswerte Ergebnis, daß die in Abb. 21a dargestellte Festigkeit-Fasertiterbeziehung im wesentlichen immer die gleiche blieb. Die Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse, wobei zu bemerken ist, daß trotz der Verschiedenheit der Höhe der Zugspannungen am Trichterende der allgemeine Verlauf der Zugspannungskurve für jede der drei Serien im größten Teil des Trichters fast genau der gleiche war; man sieht ja auch aus der Tabelle, daß die Unterschiede der Werte der Zugspannung am Trichterende sehr viel geringer sind als in der Tabelle 4.

Trägt man die Festigkeitswerte aus dieser Tabelle in Funktion der Zugspannung σ_1 auf (Abb. 22), so erkennt man deutlich, daß gar kein Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht, wo hingegen die Eintragung der Festigkeitswerte in Abhängigkeit vom Titer (Abb. 23) zeigt, daß die bereits in Abb. 21a dargestellte Gesetzmäßigkeit im wesentlichen erhalten bleibt, welche Werte auch die Zugspannung annimmt.

Tabelle 5

τ den	a veränderl. Trichterlänge F g/100den	a σ_1 dyn·cm^{-2}	b veränderl. Spinngeschwindigkeit F g/100den	b σ_1 dyn·cm^{-2}	c F g/100den	c σ_1 dyn·cm^{-2}
2,22	123?	$3,0\cdot10^6$	121?	$5,2\cdot10^6$	87	$3,4\cdot10^6$
1,67	103	3,2	122	6,0	100	3,7
1,11	111	4,0	144	7,3	124	4,7
0,95	146	3,9	157	8,0	127	5,0
0,55	130	4,4	160	10,5	148	6,0
0,45	155	4,6	175	11,2	150	6,4
0,35	178	4,5	169	13,3	186	6,7

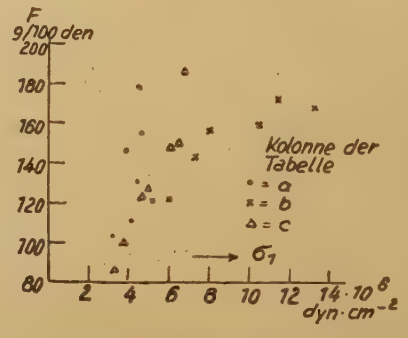


Abb. 22 Festigkeit und Zugspannung aus Versuchen mit variabler Spinngeschwindigkeit, Trichterlänge und Fasertiter

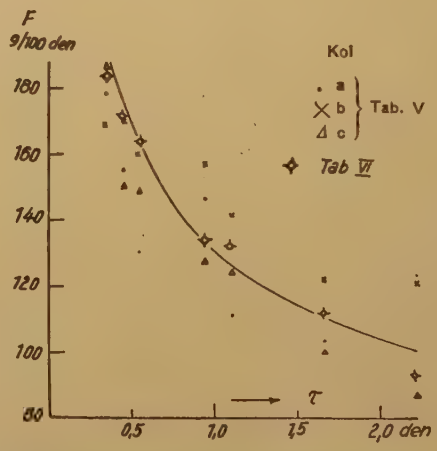


Abb. 23 Festigkeit u. Fasertiter aus Versuchen mit variabler Spinngeschwindigkeit, Trichterlänge und Fasertiter

In Abb. 23 sind als große Kreise mit Kreuz auch die Werte aus Tabelle 4 (Abbildung 21a) eingezeichnet, welche die Gesetzmäßigkeit zwischen Festigkeit und Fasertiter wegen der großen Anzahl der ihr zugrunde liegenden Versuche bedeutend sicherer wiedergeben als die mit Punkten, Kreuzen und Dreiecken eingetragenen Werte der Tabelle 5, die sich auf nur je eine Versuchsreihe beziehen. Daher die verhältnismäßig große Streuung dieser Werte, die aber trotzdem die Gesetzmäßigkeit mit Sicher-

heit erkennen läßt. In der Abbildung ist endlich noch eine Kurve gezogen, welche die Funktion zwischen Reißfestigkeit und Fasertiter darstellen soll. Sie entspricht der Gleichung:

$$F = 40 + 90 \cdot \tau^{-1/3} \text{ g/100den} \qquad (27)$$

Ein klarer physikalischer Sinn kann dieser Gleichung nicht unterlegt werden.

Die Folgerung, die aus den bisher dargelegten Ergebnissen gezogen werden muß, kann nur die sein, daß wir annehmen müssen, die mizellare Struktur sei ungleich über den Faserquerschnitt verteilt, und zwar kann eine Gesetzmäßigkeit wie die der Gl. (27) nur zu Stande kommen, wenn die Oberflächenschichten der Fasern eine höhere spezifische Festigkeit besitzen als die inneren Schichten. Diese Schlußfolgerung widerstreitet freilich aufs schärfste der Tatsache, daß — am fertigen Faden — mit keiner bisher angewandten Methode eine solche Struktur festgestellt werden konnte. Wir werden später sehen, wie dieser Widerspruch gelöst werden kann.

Bei Betrachtung der Abb. 22 sieht man, daß, wenn auch keine faßbare Gesetzmäßigkeit zwischen Festigkeit und Zugspannung erkennbar ist, doch eine Häufung der niedrigen Festigkeitswerte bei sehr niedrigen Zugspannungen bemerkbar ist. Zudem ist es gar nicht denkbar, daß die Zugspannung überhaupt keinen Einfluß auf die Faserstruktur und damit auf die Festigkeit haben sollte. Vielmehr wird man zu der Annahme geführt, daß die Inhomogenität der Mizellstruktur im Querschnitt der Faser, welche die Festigkeit für jeden Fasertiter verursacht und damit auch begrenzt, schon bei so niedrigen Zugspannungen ausgeprägt wird, wie sie bisher nicht in Betracht gezogen worden sind. So wurde z. B. auf Grund dieser Annahme eine Versuchsreihe für den Titer $\tau = 0{,}45$ den. hergestellt, die folgende Werte ergab:

Tabelle 6

v_{F_1} m · min^{-1}	σ_1 dyn · cm^{-2}	F g/100 den
3	$1{,}2 \cdot 10^6$	87
5	2,1	109
7,5	3,2	150
10	4,2	165
15	6,4	174
20	8,5	161
25	10,6	171
30	12,7	153

Man sieht, wie im Bereich sehr niedriger Zugspannungen ein sehr rascher Anstieg der Festigkeit erfolgt, und wie dann, auch schon bei recht niedrigen, in der Praxis nie vorkommenden Geschwindigkeiten, die Festigkeit sich kaum mehr ändert.

Daraus geht hervor, daß im Bereich sehr niedriger Zugspannungen die Festigkeit tatsächlich eine einfache Funktion der Zugspannung ist, und zwar ganz in der ursprünglich erwarteten Art, daß sich aber dann, und zwar eben schon bei Zugspannungen, wie sie im Betrieb üblich sind, die die weitere Festigkeitserhöhung begrenzende Struktur im Faserquerschnitt ausbildet. Die Ursache hierfür kann nur darin gesucht werden, daß einmal durch die Reibung der Faser am Wasser die Oberflächenschichten bevorzugt orientiert werden und daß diese infolge der Diffussion des Lösungsmittels aus der Faser auch schon früh koagulieren und damit erhärten. Daß diese Oberflächenorientierung und Verfestigung schon bei recht geringer Zugspannung fühlbar wird, führt nun zu einer weiteren Vermutung, daß nämlich die Struktur der Faser entscheidend beeinflußt wird in einem verhältnismäßig frühen Koagulationszustand, in welchem, eben da die Fasermasse nur wenig und nur an der Oberfläche verfestigt ist, auch nur geringe Kräfte nötig sind, um ihm die Struktur aufzuprägen.

IV. Der optimale Koagulationszustand und die Querschnittsstruktur der Faser

1. Vorbemerkung

Das Ergebnis der bisherigen Untersuchungen sei an dieser Stelle kurz wiederholt:

1. Die Ursache für die Begrenzung der Spinngeschwindigkeit nach oben oder des Fasertiters nach unten konnte darin gefunden werden, daß dort, wo die Fasermasse ihre größte Beschleunigung aufweist, bei Überschreitung einer Zugspannung von bestimmter Höhe, die Fasern zu reißen beginnen. Die Höhe der Zugspannung an diesem Ort ist bei der gebräuchlichen Form des Spinntrichters vom Fasertiter und von der Spinngeschwindigkeit abhängig.
2. Die Verknüpfung der Reißfestigkeitswerte der fertigen Fäden mit den mechanischen Größen des Spinnprozesses haben zu der Hypothese geführt, daß die mizellare Struktur ungleich über den Faserquerschnitt verteilt sein muß in dem Sinne,

daß die Oberflächenschichten eine höhere spezifische Festigkeit besitzen als das Innere der Faser. Demgegenüber mußte festgestellt werden, daß es mit keinem Untersuchungsverfahren möglich ist, eine derartige Querschnittsinhomogenität der Struktur objektiv festzustellen.

3. Die Erfahrung, daß die Konstanz der Festigkeit bei durch Geschwindigkeitserhöhung wachsenden Zugspannungen schon bei verhältnismäßig sehr niedrigen Werten der Zugspannung erreicht wird, führte zur Vermutung, daß die die Festigkeit bestimmende Struktur der Faser schon in einem sehr frühen Koagulationszustand erreicht sein muß; diese Vermutung schließt die weitere Annahme ein, daß zur Ausbildung der Faserstruktur nicht alle Koagulationszustände mit ihren zugehörigen Zugspannungen gleichmäßig beteiligt sind, sondern daß ein bestimmter Zustand oder wenigstens Bereich in hervorstechender Weise daran beteiligt ist.

Wir wenden uns nun diesem Problem zu, da die Bestätigung dieser Vermutung große Vorteile für die gesamte Behandlung der noch vorliegenden Fragen haben würde, die darin bestehen, daß, um Zusammenhänge zu finden, dann nicht mehr die gesamten Verläufe der Kennlinien und der anderen mechanischen Größen oder mehr oder weniger geeignete Surrogate für diese Verläufe — wie z. B. bisher die Zugspannung am Trichterende σ_1 an Stelle des Gesamtverlaufs der Zugspannung — in Betracht gezogen werden müssen, sondern daß man dann nur noch mit den Größen zu tun hat, die in jenem vermuteten „optimalen" Koagulationszustand herrschen.

2. Versuche an querschnittshomogenen Fasern

Zunächst sei hier über frühere Versuche berichtet, die ursprünglich nicht zum Zweck der Auffindung eines „optimalen" Koagulationszustandes angestellt wurden, vielmehr das Ziel verfolgten, durch Vermeidung der Erzeugung einer Strukturinhomogenität in den Fasern Fäden von hoher Festigkeit herzustellen.

In der damals mehr gefühlsmäßigen Annahme, daß infolge der Relativgeschwindigkeit zwischen Fasern und umgebendem Fällwasser eine ungleiche Verteilung der Faserstruktur erzeugt und dadurch die Festigkeit begrenzt werden könne, wurde das Spinnregime so geführt, daß keine, oder doch nur eine ganz minimale Relativgeschwindigkeit zwischen Faser und Wasser auftrat. Es sollte also $v_F - v_W$ ungefähr gleich Null und damit natürlich auch die Reibungskraft f_t vernachlässigbar werden, so daß das Ausziehen der Fäden im wesentlichen durch deren Übergewicht über das Wasser geschah.

Es ergibt sich daraus dreierlei: erstens müssen so gesponnene Fasern nahezu isotrop in ihrer mizellaren Struktur sein, sie können also auch nur eine Festigkeit besitzen, die wenig über der der isotropen Zellulose liegt; sie müssen also außerhalb des Trichters noch ausgestreckt werden, damit höhere Festigkeiten erhalten werden. Zweitens kann diese Nachstreckung zunächst nur in einem stabilen Koagulationszustand erfolgen, also nur im sog. „Blaufadenzustand". Drittens können auf diese Weise nur verhältnismäßig dicke Fasertiter hergestellt werden.

Das Kriterium, ob die gesponnenen Fasern wirklich querschnittshomogen strukturiert sind, ist die Feststellung, ob die Festigkeit unabhängig vom Fasertiter ist, und zwar ohne und mit Nachstreckung. Die Herstellung geschah in folgender Weise:

Gesponnen wurde in einem Trichter von der Länge $L = 116$ cm, der im größten Teil seiner Länge aus einem Rohr von 1,4 cm Durchmesser bestand und nur am oberen Ende einen konisch erweiterten Ansatz hatte. Bei einer Wasserdurchflußmenge von $Q_W = 7\ cm^3 \cdot sec^{-1}$ betrug die Wassergeschwindigkeit in dem zylindrischen Rohr $v_W = 4{,}5\ cm \cdot sec^{-1}$. Die Fasern fielen auf einen horizontalen Siebteller, der in geringst möglichem Abstand unter der Ausflußöffnung des Trichters angebracht war, und sich um eine senkrechte Achse mit einer solchen Geschwindigkeit drehte, daß die auftretenden Fasern nicht aus der Senkrechten abgelenkt wurden (Abb. 24). Wenn die Fasern dann, frei auf dem Teller liegend, mit ihm etwa ein Drittel Umdrehung gemacht hatten, wurden sie durch eine Öse von dem Teller auf ein mit gleicher Umfangsgeschwindigkeit laufendes Abzugsorgan aufgenommen. Man war auf diese Weise sicher, daß die Fadengeschwindigkeit am Trichterende dieselbe war, wie die Geschwindigkeit des Tellers (in dem Abstand der Trichterachse von der Tellerachse) und wie die Umfangsgeschwindigkeit der Abzugswalze. Außerdem konnten keinerlei Zugkräfte auf diese Weise auf den Faden wirken.

Die Fadengeschwindigkeit betrug in der Regel etwa 5—6 $cm \cdot sec^{-1}$, war also ein klein wenig höher als die Wassergeschwindigkeit.

Die Berechnung der Reibungskräfte ergab am Trichterende nur 1—2 dyn, ein Wert, der größenordnungsmäßig mit der Schwere des Fadens übereinstimmt.

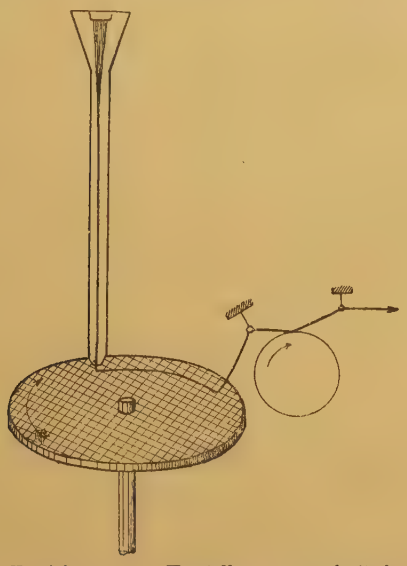


Abb. 24 Vorrichtung zur Herstellung querschnittshomogener Fasern

Den Fasern wurden durch verschiedene Dosierung der Lösungsmenge pro Brausenloch Fasertiter gegeben, welche zwischen 2,75 und 20 den. betrugen. Auch der Deformationsfaktor wurde durch verschieden weite Brausenöffnungen verändert, und zwar wurden Werte zwischen $A = 3$ bis $A = 400$ erzielt.

Eine experimentelle Schwierigkeit ergab sich dadurch, daß es nicht möglich war, den Faden zwecks Entfernung des Kupfers aus dem Blaufaden ganz ohne Spannung vom Abzugsorgan abzuziehen. So mußte man dem Aufwickelorgan (Haspel) eine um etwa 10% höhere Umfangsgeschwindigkeit mitteilen. Dadurch wurden die Fäden um 10% gestreckt.

Da aber die Fasermasse bereits infolge der Beschleunigung durch die Schwerkraft eine gewisse, wenn auch geringe Orientierung erhalten mußte, war es ohnehin nicht möglich, völlig isotrope Fasern zu erhalten. Wie wir aber bemerkten, war das auch nicht notwendig. Die Hauptsache war, daß die Fasern homogen strukturiert waren und daran konnte die 10proz. Nachstreckung nichts ändern, wenn die Fasern den Trichter mit homogenem Querschnitt verließen.

Das Ergebnis der Untersuchung an den fertigen Fäden ist in der Tabelle 7 angegeben.

Man ersieht daraus, daß die Festigkeit und Dehnung vom Fasertiter und vom Deformationsfaktor unabhängig ist, woraus geschlossen wird, daß die Struktur dieser Fasern tatsächlich weitgehend querschnittshomogen ist.

Eine Wiederholung der Versuche mit einem sehr viel kürzeren Trichter bestätigte das Ergebnis.

Eine weitere Bestätigung brachte die Nachstreckung von Fäden, welche mit den gleichen Bedingungen gesponnen wären, wie die der Tabelle VII. Es wurde die konstante Nachstreckung von 75% angewandt (äußerer Streckfaktor $St_a = 1{,}75$). Man erhielt einen Mittelwert der Festigkeit von 118 g/100 den.

Die Mittelwerte für die vier verschiedenen Fasertiter sind in Tabelle 8 angegeben. (Die Fasertiter sind natürlich infolge der Streckung kleiner als die in Tabelle 7).

Das Ergebnis dieser Versuche ist also, daß es möglich ist, strukturhomogene Fasern zu spinnen; daß aber die stufenweise Nachstreckung solcher Fäden nicht zu dem damals erhofften Resultat einer erheblichen

Tabelle 7

	τ den	A	F g/100den	Dg %	τ den	A	F g/100den	Dg %	τ den	A	F g/100den	Dg %
	2,72	28	65	45	5,8	14	57	48	8,9	9	58	55
	2,76	79	52	38	5,9	25	56	48	9,3	17	56	51
	2,75	200	58	35	5,9	30	53	43	9,1	37	53	42
					6,2	100	51	40	8,5	67	62	50
					5,7	168	56	45	Mittelwerte:			
					5,9	208	58	49	8,9		57	49,5
					6,2	310	55	50	19,4	5	56	42
					6,0	400	61	52	19,3	8	55	49
Mittel:	2,74		58	39,2	5,9		56	47	18,6	19	55	48
									18,8	33	53	53
									Mittel: 19,0		55	48

Tabelle 8

τ den	F g/100den	Dg %
1,37	113	31,5
2,9	117	34,8
4,4	127	39
9,3	112	37,5

Festigkeitssteigerung geführt hat, zeigt Abbildung 25. Obwohl die Nachstreckung bis zu 120% über die ursprüngliche Länge hinaus getrieben werden konnte, sind keine höheren Festigkeiten erreicht worden als ungefähr 180 g/100 den., also weniger als beim normalen Spinnprozeß erzielt werden kann. Daraus muß zunächst einmal der Schluß gezogen werden, daß der Zustand des „Blaufadens" ungeeignet ist zur Erzeugung einer mit hoher Festigkeit verbundenen Struktur. Da in diesem Fall keine Inhomogenität der Struktur im Faserquerschnitt schuld sein kann, bleibt als Erklärung nur die Annahme, daß im Blaufadenzustand die Mizellstruktur schon weitgehend verhärtet ist. Daraus entnehmen wir für unsere Frage nach einem optimalen Zustand:

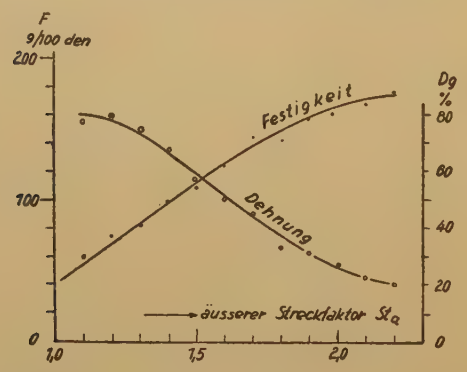


Abb. 25 Festigkeit und Bruchdehnung homogen gesponnener Fasern in Funktion der im Blaufadenzustand erfolgten Nachstreckung

Wenn der hypothetische „optimale" Zustand existiert, so muß er vor dem Blaufadenzustand liegen.

Am leichtesten beweglich sind die Mizellen vermutlich im völlig gelösten Zustand. Hierbei ist es allerdings fraglich, ob die Solvatation in diesem Zustand nicht zu stark ist, um bei vorausgesetzter Möglichkeit der Erzielung einer guten Orientierung der Mizellen eine ausreichende Packungsdichte zu ermöglichen. An eine Streckung der Faser im Lösungszustand ist ohne weiteres auch nicht zu denken; sie müßte unmittelbar nach der Spinndüse in einem Gas erfolgen, damit eine Reibung vermieden wird. Bisher war es praktisch nicht möglich, auf diese Weise gleichmäßige Fäden zu erhalten. Als Ausweg wurde versucht, die Lösung mit sehr hoher Geschwindigkeit aus sehr feinen Öffnungen zu spritzen, um ihr dadurch eine hohe Orientierung zu geben und dann sofort in starker Schwefelsäure zu koagulieren. Eine auf diese Weise erzeugte Orientierung kann freilich ebenfalls unter keinen Umständen im gesamten Querschnitt der Lösungsfaser gleich sein, muß vielmehr ebenso wie die durch Reibung erzeugte an der Faseroberfläche stärker ausgeprägt sein als im Inneren der Faser; zudem ist zu befürchten, daß die in der engen Öffnung erzeugte Orientierung infolge der thermischen Bewegung schon wieder verloren geht, bevor Koagulation erreicht ist. So haben denn die Versuche auch nur sehr schwache Fäden ergeben, deren Festigkeit etwa 120 g/100 den. betrug.

Sie zeigten jedoch, daß auch der Lösungszustand ungeeignet zur Erzeugung hoher Festigkeit ist; der „optimale" Zustand muß also zwischen Lösungs- und Blaufadenzustand liegen.

3. Der optimale Koagulationszustand

Zur Auffindung des optimalen Koagulationszustandes mußte in dem bisher gesammelten Versuchsmaterial nach einem geeigneten Kriterium gesucht werden, das durch folgende Überlegung gefunden wurde:

Wie bereits bekannt, ist die Festigkeit der Größenordnung nach durch den Fasertiter bestimmt, also für einen gegebenen Fasertiter von den anderen Spinnbedingungen in ziemlich großem Bereich fast unabhängig. Wie man aus Abb. 12 erkennt, sind nun für einen bestimmten Fasertiter und eine bestimmte Spinngeschwindigkeit die Verläufe der Zugspannungskurven außerordentlich verschieden, wenn man die Fällwassertemperatur ändert, wenn sie auch schließlich am Trichterende in einen Punkt zusammenlaufen. Wenn nun die Höhe der Zugspannung, wie sie in einem hypothetischen „optimalen" Koagulationszustand herrscht, für die Strukturausbildung maßgebend sein soll und diese wiederum die Festigkeit bestimmt, so müßten, da bei der gedachten Versuchsreihe (τ = konst., v_{F_1} = konst., t_W variabel) die Festigkeit konstant ist, auch die Zugspannungen in diesem optimalen Zustand dieselben sein. Wir können das prüfen, indem wir für jeden Versuch dieser Reihe die Zugspannung in Funktion der Viskosität auf-

zeichnen. So verschieden auch in allen anderen Zuständen die zu den einzelnen Versuchen gehörigen Zugspannungswerte sein mögen, in dem einen Zustand müssen sie den gleichen Wert haben, d. h. die Kurven müssen sich bei einem bestimmten Wert der Viskosität schneiden. Wenn das der Fall ist, dann ist damit nicht nur die Existenz eines optimalen Zustands bewiesen, sondern dieser ist dann auch gleichzeitig zahlenmäßig (als Viskosität ausgedrückt) festgestellt.

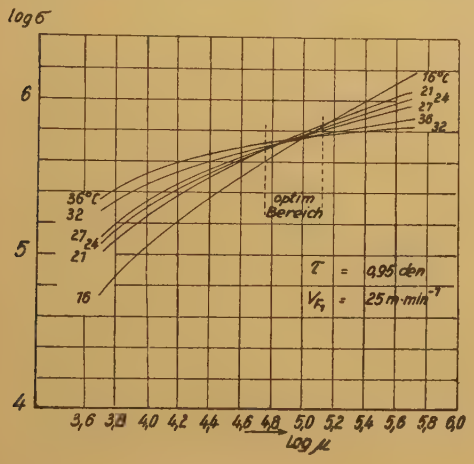


Abb. 26

Die Abbildung 26 zeigt, daß diese Überlegung aufs beste bestätigt wird: In einem engen Bereich der Viskosität haben die Zugspannungen für alle Versuche einer Versuchsreihe den gleichen Wert, und da auch die Festigkeit im wesentlichen die gleiche ist, so muß daraus gefolgert werden, daß es eben die Zugspannung ist, die in diesem Koagulationszustand auf die Faser wirkt, welche die für die Festigkeit maßgebende Struktur der Faser verursacht, während in allen anderen, früheren oder späteren Zuständen die Zugspannungen die verschiedensten Werte zeigen, woraus man wiederum schließen muß, daß ihr Einfluß in diesen andern Zuständen geringer ist, und zwar, wie aus der Form der Kurven hervorgeht, um so geringer, je weiter die Zustände von dem Zustand des Schnittpunkts entfernt sind.

In Abb. 26 sehen wir die [$\log\sigma - \log\mu$]-kurven einer Temperaturreihe, welche auch die Abb. 12 lieferte. Wir sehen den Einfluß der Temperatur darin, daß die Kurven um so flacher verlaufen, je höher die Temperatur ist. Die Schnittpunkte der Kurven liegen in einem Bereich zwischen $\log\mu = 4{,}7$ und 5,2. Eine Anzahl weiterer Reihen hat Ergebnisse ähnlicher Art gebracht: Durchweg lag der Schnittpunkt der Kurven zwischen etwa $\log\mu = 4$ und 5. Die Gesamtzahl aller Versuche wurde nun in der Art ausgewertet, daß ein Punktdiagramm angefertigt wurde, wie es Abb. 27 zeigt.

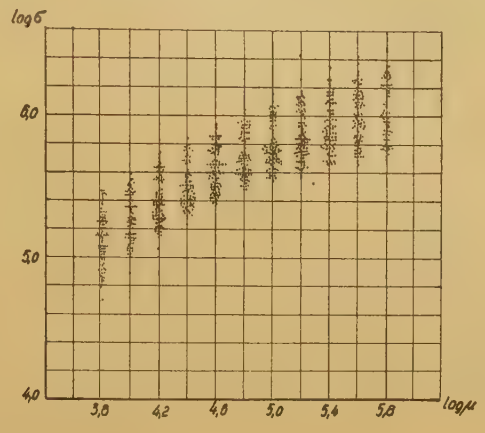


Abb. 27

Die Maximal- und Minimalwerte des Diagramms ergaben dann nach Delogarithmierung die Funktion $\frac{\sigma_{max}}{\sigma_{min}} = \varphi(\log\mu)$; der Abszissenwert des Minimums dieser Funktion ist der Viskositätswert des optimalen Zustands μ_g (Abb. 28).

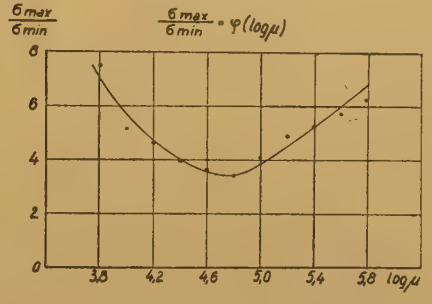


Abb. 28

Das Ergebnis ist also:

$$\log\mu_g = 4{,}75;\ \mu_g = 56500 \text{ Poisen}$$

Dieser Zustand ist ein ziemlich früher; die Spinnmasse muß in ihm noch sehr plastisch sein. Als Vergleich sei angeführt, daß die Viskosität der Spinnlösung in der Gegend von $\mu = 2000$ und die des Blaufadens in der Größenordnung von 10^{10} Poisen liegt. Es erscheint auf den ersten Blick sonderbar, daß in einem noch so wenig verfestigten Zustand schon die Faserstruktur im wesentlichen ausgebildet sein soll; doch leuchtet das sofort ein, wenn man aus den Kennlinien entnimmt, daß die Zugspannung

von ihrem Wert im optimalen Zustand an bis zum Trichterende nur noch um etwa das 3- bis 6fache ansteigt, während sich die Viskosität noch um das 10^5—10^6fache erhöht. Es darf nicht vergessen werden, daß der optimale Zustand über den Faserquerschnitt gemittelt zu denken ist; die wirklichen Werte der Viskosität in den verschiedenen Abständen von der Faserachse können sehr verschieden davon sein.

4. Festigkeit und Zugspannung im optimalen Zustand; die inhomogene Struktur des Faserquerschnitts

Nachdem nun der optimale Zustand gefunden und damit zugleich festgestellt ist, daß die in ihm wirkende Zugspannung $\sigma_{(\mu g)}$ eine Struktur erzeugt, welche die Festigkeit des festen Fadens bestimmt, liegt es nahe, die mechanischen Zustandsgrößen der Fasermasse in diesem Zustand besonders zu betrachten, um mit ihrer Hilfe die Gesetzmäßigkeiten zwischen den Spinnbedingungen und den textilen Eigenschaften der fertigen Fäden einfacher und besser definieren zu können. Zunächst wollen wir einige Zustandsgrößen im optimalen Zustand kurz beschreiben:

Der Faserdurchmesser ist durchschnittlich nur noch um etwa 3—4%, der Querschnitt also um ca. 10—15% größer als am Trichterende. Die Fasergeschwindigkeit liegt um den gleichen Betrag niedriger als die Spinngeschwindigkeit; der Unterschied zwischen der „scheinbaren" und der „wahren" Fasergeschwindigkeit ist schon beträchtlich. Auf der Geschwindigkeitskurve liegt der optimale Zustand also dort, wo ihre Darstellung einiger Willkür unterliegt. Der Zuwachs der Fasergeschwindigkeit hat sein Maximum weit überschritten. Zugkraft und Zugspannung haben ungefähr ein Drittel bis ein Sechstel ihres Werts am Trichterende.

Wenn man das spinnende Faserbündel im Spinntrichter betrachtet, so hat man den optimalen Zustand etwa an der Stelle zu suchen, wo das blaue Bündel in eine helle Farbe übergeht.

Nun wenden wir uns den Beziehungen zu, welche die Festigkeit mit dem Fasertiter und der Spinngeschwindigkeit verbinden. Diese haben wir schon in allgemeiner Form behandelt und werden sie nun einer nochmaligen Betrachtung unterziehen, indem wir jetzt die Zugspannung im optimalen Zustand berücksichtigen.

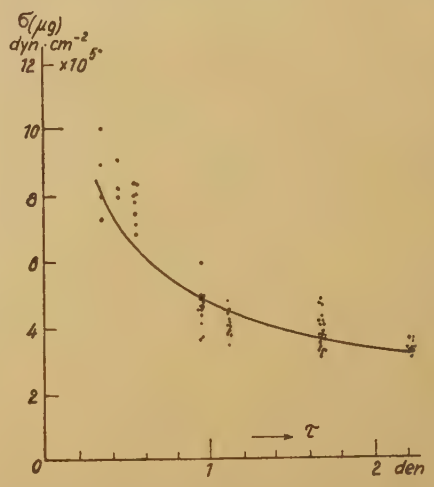


Abb. 29 Die Beziehung zwischen der Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma_{(\mu g)}$ und dem Fasertiter τ für V_{F_1}=25m·min^{-1} (alle Versuche)

Wir zeichnen (Abb. 29) zunächst die aus sämtlichen Versuchen mit einheitlicher Spinngeschwindigkeit ($v_{F_1} = 25$ m · min^{-1}) gewonnenen Werte der Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma_{(\mu g)}$ in Abhängigkeit vom Fasertiter τ auf und erhalten so eine stark streuende Folge von Punkten, durch die sich noch kaum eine plausible Kurve legen läßt. Erst die Einteilung der Versuche in Gruppen, bei denen auch noch andere Spinnbedingungen nach Möglichkeit konstant gehalten wurden, und die getrennte Untersuchung des Einflusses solcher Spinnbedingungen, die bei stark verschiedenen Fasertitern nicht konstant gehalten werden konnten (z. B. die Fällwassertemperatur), haben erlaubt, eine Gesetzmäßigkeit aufzustellen, die zwar nicht streng gültig ist, sondern nur als Anhaltspunkt für überschlägige Betrachtungen dienen soll und etwa gilt für einen einheitlichen Deformationsfaktor von etwa $A = 300$ und für dem jeweiligen Fasertiter angepaßte Fällwassertemperaturen. Die in dieser Art ermittelte Beziehung ist als Kurve in die Abb. 29 eingezeichnet worden und entspricht der Gleichung:

$$\sigma_{(\mu g)} = 4{,}75 \cdot 10^5 \cdot \tau^{-1/2} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad (28)$$

Diese Gleichung gilt für $v_{F_1} = 25$ m · min^{-1}

Die Beziehung der Festigkeit zum Fasertiter hatten wir in der in Gl. (27) ausgedrückten Form dargestellt:

$$F = 40 + 90 \cdot \tau^{-1/2} \text{ g/100 den}$$

Unter Benützung von Gl. (28) können wir nun schreiben:

$$F = 40 + 1{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_{(\mu g)} \text{ g/100 den} \qquad (27_1)$$

Diese Form ist jedoch irreführend. Wenn auch $\sigma_{(\mu g)}$ mit abnehmendem Fasertiter wächst,

so ist doch, wie wir schon festgestellt haben, die Erhöhung der Zugspannung nicht Ursache für das Wachsen der Festigkeit mit abnehmendem Fasertiter; vielmehr ist es die durch den Fasertiter bedingte Strukturverteilung, die zwar zu ihrer Ausbildung wohl einer gewissen Zugspannung bedurfte, jedoch einer sehr viel kleineren als sie bei den Versuchen auftreten, aus denen Gl. (28) abgeleitet wurde. Wie wir bereits darlegten, stimmt die Gl. (27, 1) auch sofort nicht mehr, wenn wir die Spinngeschwindigkeit ändern, denn in weiten Bereichen ändert sich ja dabei die Festigkeit nicht oder nur unwesentlich, während der Wert von $\sigma_{(\mu g)}$ sehr stark von der Spinngeschwindigkeit abhängt, wie wir gleich sehen werden.

Die Abhängigkeit der Zugspannung $\sigma_{(\mu g)}$ von der Spinngeschwindigkeit ergab Proportionalität der beiden Größen. Wir können damit die Gl. (28) verallgemeinern:

$$\sigma_{(\mu_g)} = 0{,}19 \cdot 10^5 \cdot v_{F_1} \cdot \tau^{-1/2} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \qquad (28{,}1)$$

Wir untersuchen nun weiter die Abhängigkeit der Festigkeit von der Spinngeschwindigkeit und haben jetzt dabei die Möglichkeit, die Festigkeit anstatt auf die provisorisch verwendete Zugspannung am Trichterende σ_1 auf die Zugspannung im optimalen Zustand $\sigma_{(\mu g)}$ zu beziehen, nachdem der Zusammenhang zwischen der Spinngeschwindigkeit v_{F_1} und $\sigma_{(\mu g)}$ nunmehr bekannt ist.

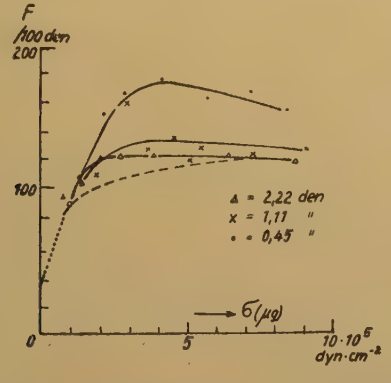


Abb. 30 Die Festigkeit für drei verschiedene Fasertiter in Funktion der infolge Spinngeschwindigkeitserhöhung wachsenden Zugspannung $\sigma_{(\mu_g)}$

In Abb. 30 sind die Werte der Festigkeit in Abhängigkeit von $\sigma_{(\mu g)}$ für drei verschiedene Fasertiter eingetragen und durch Kurvenzüge verbunden. Diese Kurven zeigen folgendes: Für alle drei — sehr verschiedenen — Fasertiter findet im Bereich sehr niedriger $\sigma_{(\mu g)}$-Werte ein steiler Anstieg statt, den man, ohne die Versuchsdaten zu überspannen, als einen gemeinsamen geradlinigen Ast betrachten kann, welcher bei $\sigma_{(\mu g)} = 0$ den Ordinatenwert $F = 40\,\text{g}/100$ den besitzen würde (gestrichelt). Von diesem geraden Ast biegen nun die Kurven in der Gegend von $\sigma_{(\mu g)} = 2 \cdot 10^5$ dyn cm^{-2} ab und führen dann zu einer für jeden Titer verschiedenen Höhe. Von da ab bleibt die Festigkeit für jeden Titer mit weiter wachsendem $\sigma_{(\mu g)}$, also mit weiter steigender Spinngeschwindigkeit im wesentlichen konstant. Es ist jedoch ohne Zweifel bei den feinsten und mittleren Fasertitern eine gewisse Abnahme der Festigkeit bei sehr hohen Zugspannungswerten zu bemerken.

Wenn wir nun noch einmal daran erinnern, daß die wachsenden Zugspannungen im optimalen Zustand eine Folge der durch Erhöhung der Spinngeschwindigkeit wachsenden Relativgeschwindigkeit zwischen Faser und Wasser und der dadurch an der Faseroberfläche auftretenden Schubspannungen sind, so werden wir folgende Interpretation des durch die Darstellung der Abb. 30 gegebenen Sachverhalts als wahrscheinlich betrachten können:

Bis in die Gegend von $\sigma_{(\mu g)} = 2 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} kann man die Wirkung der Schubspannung an der Faseroberfläche praktisch vernachlässigen. Die Fasern sind bis dahin als querschnitts-strukturhomogen zu betrachten, und der für alle Fasertiter gemeinsame gradlinig ansteigende Ast stellt nichts anderes dar als die Festigkeit-Zugspannungsbeziehung für homogene Fasern. Bei $\sigma_{(\mu g)} = 0$ ist die Zellulose isotrop. Der Wert von 40 g/100 den bei $\sigma_{(\mu g)} = 0$ ist auch in runder Zahl die Festigkeit der isotropen Zellulose. Die Neigung der Geraden ist ungefähr feststellbar und führt zu der Gleichung:

$$F = 40 + 4{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \sigma_{(\mu_g)} \text{ g}/100 \text{ den} \qquad (29)$$

Wir haben in dieser Gleichung wieder die allgemeine Form der Gl. (27, 1), doch gilt Gl. (29) für homogene Fasern und stellt darum einen physikalisch möglichen Sachverhalt dar. Die Gültigkeit der Gleichung hört auf, so bald infolge höherer Zugspannung, bzw. der durch sie verursachten Schubspannung, eine unhomogene Verteilung der mizellaren Struktur im Faserquerschnitt sich auszubilden beginnt. Ist diese einmal voll ausgeprägt — und wir vermuten, daß das in der Gegend von $\sigma_{(\mu g)} = 3$—$4 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} geschieht, weil dort die Festigkeitskurven der feineren Titer ihren Kulmi-

nationspunkt besitzen — so hat eine weitere Steigerung der Zugspannung im optimalen Zustand keine Wirkung mehr; im Gegenteil wird man vermuten dürfen, daß der spätere leichte Abfall der Festigkeit bei weiter wachsenden Zugspannungen eine einsetzende Zerstörung der etwa bereits vorhanden gewesenen Struktur oder besser noch ein Nichtzustandekommen der Struktur, wie sie bei $\sigma_{(\mu_g)} = 3—4 \cdot 10^5$ dyn · cm^{-2} erzeugt wird, anzeigt. Nach dem so die durch Schubspannungen an der Faseroberfläche hervorgerufene Strukturdifferenz zwischen äußeren und inneren Faserschichten als notwendige Erklärung für das Verhalten der Festigkeit in Funktion der Zugspannung im optimalen Zustand angesehen werden muß, war es naheliegend, die Form der Querschnittsstruktur aus den Versuchsdaten abzuleiten.

Wir haben die Festigkeit-Fasertiterbeziehung bisher in der Form der Gl. (27) dargestellt; es muß nun möglich sein, dieselbe Beziehung zu bekommen, indem man eine entsprechende „Strukturgleichung" aufzustellen versucht. Wenn in einer Faser mit kreisförmigem Querschnitt die molekulare Struktur und damit die spezifische Festigkeit nach einer Funktion $F_r = f(r)$ verläuft, so ist die spezifische Festigkeit der Faser:

$$F = \int_0^R \int_0^{2\pi} f(r)\,dr \cdot d\varphi = 2\pi \int_0^R f(r)\,dr$$

Der Verlauf der Funktion $F_r = f(r)$ ist an sich unbekannt, und wir sind deshalb gezwungen, stark zu schematisieren. Wir gehen dabei aus von der Vorstellung, daß die Reibung zwischen Faser und Wasser die Mizellen an der Faseroberfläche zuerst orientiert und daß wegen des an dieser Stelle besonders hohen Gradienten des Diffusionskoeffizienten die Faser zuerst koaguliert. Wir machen nun zunächst die vereinfachende, aber ziemlich plausible Annahme, daß der Strukturverlauf in radialer Richtung für alle Fasertiter der gleiche sei, wenn nur die Schubspannung und daher auch die erzeugte Zugspannung im optimalen Zustand dieselbe ist. Wir setzen also einen vom Faserdurchmesser unabhängigen, geometrisch gleichartigen Verlauf der Struktur in radialer Richtung von der Faseroberfläche gegen die Faserachse voraus. Die nicht darstellbare Struktur (sie ist aus zwei Komponenten, der Orientierung und der Packungsdichte, zusammengesetzt), ersetzen wir bei unserer Betrachtung durch die für sie charakteristische spez. Festigkeit. Damit kann unsere Vorstellung in der Art der Abb. 31a qualitativ wiedergegeben werden. Wir machen nun eine weitere Schematisierung, indem wir den Strukturverlauf der Abb. 31a durch zwei getrennte Bezirke ersetzen, also durch eine „Haut" von

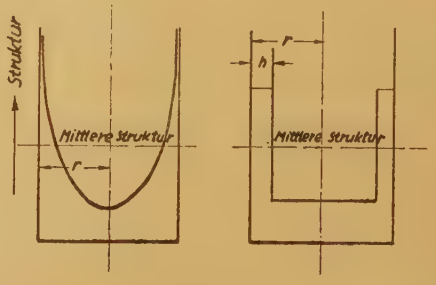


Abb. 31a Hypothetischer Strukturverlauf im Faserquerschnitt

Abb. 31b Schematisierte Querschnittsstruktur der Faser („Haut" und „Kern")

der Dicke h und einen „Kern" vom Radius r—h (r = Faserradius). Die Dimensionen der beiden Bezirke wären so zu wählen, daß sie die gleiche mittlere Struktur bzw. Festigkeit der Gesamtfaser ergeben wie die in Abb. 31a dargestellte Struktur sie aufweisen würde (Abb. 31b). Aus Abb. 31b erhalten wir die spez. Festigkeit der Faser F_F zu:

$$F_F = F_K \frac{(r-h)^2}{r^2} + F_H \left[1 - \frac{(r-h)^2}{r^2}\right] \qquad (30)$$

worin F_K die spez. Festigkeit des „Kerns" und F_H die der „Haut" bezeichnet. Nun müssen wir eine bestimmte Annahme über F_K machen: In der Überlegung nämlich, daß es sich um die Struktur in dem noch sehr frühen optimalen Zustand handelt und dessen schon an sich recht niedrige Viskosität μ_g über den ganzen Faserquerschnitt gemittelt gedacht ist, daß aber die Faseroberfläche bis in eine gewisse Tiefe hinein schon ziemlich weitgehend verfestigt sein und daher eine sehr hohe Viskosität besitzen muß, kommen wir zu dem Schluß, daß der „Kern" noch nicht wesentlich vom Lösungszustand abweichen kann. Da nun die an der Faser wirkende Zugkraft vorwiegend an der schon mehr verfestigten Haut, kaum aber am Kern angreift, kann die Struktur des Kerns auch noch nicht merkbar von der Isotropie abweichen. Wir werden also schwerlich einen großen Fehler machen, wenn wir die spez. Festigkeit des Kerns zu $F_K = 40$ g/100 den ansetzen. Mit dieser Festlegung haben wir in der Gl. (30) nur noch die beiden Unbekannten F_H und h und können nun mit Hilfe eines einfachen graphischen Verfahrens die Werte für F_H und h finden, mit welchen die Gl. (30) die experimentelle Festigkeit-Fasertiterbeziehung befriedigt.

Wir finden:

$$F_H = 700 \text{ g/100 den.}$$
$$h = 0{,}35 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Die Übereinstimmung der beiden Formen der Festigkeit-Fasertiterbeziehung nach Gl. (27) und (30) ist natürlich nur im Gebrauchsgebiet vollständig. Bei sehr feinen Fasertitern ($\tau < 0{,}2$ den.), die praktisch gar nicht hergestellt werden können, beginnen die beiden Gleichungen zu differieren; nach Gl. (27) wird ja für $\tau = 0$ $F_F = \infty$, während nach Gl. (30) die Festigkeit ihr Maximum ($F_F = 700$) erreicht, wenn $h = r$ ist. Mit wachsendem τ gehen die Werte für F_F nach beiden Gleichungen asymptotisch auf den Grenzwert $F = 40$ g/100 den, die Festigkeit der isotropen Zellulose, über. Die Gl. (30) hat einen physikalisch sinnvollen Inhalt, was für Gl. (27) nicht der Fall ist.

Fortsetzung folgt

Theorie der kapillaren Flüssigkeitsformen und ihrer Randlinien seit 150 Jahren[1])

Von Johann-Ludwig v. Eichborn (Königstein/Taunus)

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Mai 1948)

Einleitung. Grundlagen.
1. „Erfahrung" und Theorie in der Physik.
2. Grenz(Ober-)flächentension[2]) und Gleichgewichtsform von Stoffräumen[3]).
3. Verdampfungs- und Grenz(ober-)flächen(bildungs)-energie als Funktion der Stoffstruktur.

I. Teil. Kapillare Flüssigkeitsformen und ihre Randbedingungen.
4. Randwinkel an gleitbarer und „Randwinkelspielraum am Scharnier" der klebenden Randlinie.
5. Gauß-Laplacesches Krümmungsgesetz flüssiger Grenzflächen.
6. Meßbarkeit der (Schrumpfungs-)Tension flüssiger Stofflächen auf Grund ihres Krümmunggesetzes.
7. Randwinkel oder hysteretische Randlinienlage als Randbedingung zur eindeutigen Flüssigkeitsform.

II. Teil. Bisherige, mechanische und physikalisch-thermodynamische Randwinkeltheorie im Widerspruch zur Beobachtung.
8. Die Youngsche Idee vom „Gleichgewicht der Kräfte an der Randlinie".
9. „Kraft" und „Freie Energie" in der physikalischen und der chemischen Thermodynamik und das Youngsche Tensionengleichgewicht.
   a) Der Druck und die Freie Energie von Stoffräumen.
   b) Die Tension und die Freie Energie von Stoff-Flächen.
10. Die Duprésche Idee vom „Austausch der Freien Energie in den Grenzflächen".
11. Verknüpfung von Youngscher und Dupréscher Idee trotz Widerspruch mit der Beobachtung.

III. Teil. Vorbereitung moderner Theorie der Randlinien und der Winkel an ihnen.
12. Chemisch-thermodynamische Verallgemeinerung der Youngschen Idee.
13. Einige allgemeine Gesichtspunkte und neuere experimentelle Ergebnisse als Grundlagen für eine molekulare Randwinkeltheorie.

Zusammenfassung

Einleitung. Grundlagen

1. „Erfahrung" und Theorie in der Physik

In der Fachsprache werden physikalische „Erfahrung" und „Theorie" oft als klar unterscheidbare Gegensätze behandelt. Doch erkenntniskritisch ist kein physikalischer Versuch einfache „Erfahrung" im Sinne solchen Gegensatzes. Gerade das Wissenschaftliche an einer Beobachtung beruht auf einer Fülle von Abstraktionen und ihr physikalischer Wert auf dem Gewinn einer sinnvollen Beziehung von Begriffen. Daher bedeutet eine „physikalische Erfahrung" einen Komplex rein sinnlicher und rein geistiger Inhalte und „die Physik ist die Naturforschung nicht durch Erfahrung, sondern für Erfahrung" (Immanuel Kant, Vom Übergang von den metaphysischen Anfangsgründen der Naturwissenschaft zur Physik. Vgl. H. St. Chamberlains Werk über Kant, 4. Aufl., München 1921, S. 147). Auch die anschaulichsten physikalischen Begriffe werden erst durch geistige Bestimmungen zu brauchbaren Werkzeugen der Forschung. Daß physikalische Theorien „veralten", während die von ihnen beschriebenen Erfahrungen als sogenannte „Tatsachen" unverändert gelten, ist eine oft geäußerte Behauptung. Doch ohne irgendein theoretisches Beiwerk wäre uns überhaupt keine

[1]) Die Darstellung stützt sich vielfach auf die in Kolloid-Z. **107**, 107 (1944) und **109**, 62 (1944) erschienenen Abhandlungen des Verf., als I und II zitiert.

[2]) = „interfacial(surface)tension", im Deutschen oft Grenz(ober)flächen-„Spannung" genannt.

[3]) Das Wort „Stoffraum" steht hier für „Phase", deren Begriff nach Wo. Ostwald in der Literatur durch unzulässige oder anzweifelbare Verallgemeinerungen unklar geworden ist, weswegen er einen neuen Oberbegriff „Stase" vorschlug; vgl. Wo. Ostwald (1942) (I, 46), sowie I, Fußnote 44.

„physikalische Tatsache" bekannt. Jene Behauptung ist insofern richtig, als sie feststellen will, daß für die bloße Kenntnis von Erscheinungen das Begriffssystem, in dem sie uns bewußt werden, nicht entscheidend ist. Das sogenannte Veralten von Theorien besteht im allgemeinen mehr darin, daß die Mehrung des Beobachtungsmaterials uns zu einer Differenzierung der in den Theorien verarbeiteten Begriffe und Bilder (innerer oder äußerer Anschauung) zwingt oder daß wir dieselben Erscheinungen unter anderen Aspekten oder in weiteren Zusammenhängen betrachten.

Neben diesem Vorgang, der uns z. B. durch die dualistische Theorie der Licht- und Materiestrahlen sehr geläufig geworden ist, bleibt die Rückwirkung von Begriffen auf die Beobachtung oft unbeachtet. Sie kann sich diesen gegenüber zu dogmatischer Wirkung steigern, die um so weniger auffällt, je sinnfälliger gewisse Begriffe der unmittelbaren Anschauung angepaßt zu sein scheinen. Solcher Art sind die alten Begriffe von „Kraft" und „Spannung". Aus den Anfängen der Mechanik stammend üben sie in der Theorie der deformierbaren Körper nach Ansicht des Verf. eine solche Wirkung aus, wenn seitens derer, die mit ihnen arbeiten, der rein geistige Gehalt vergessen wird, der auch noch in jeder physikalischen „Erfahrungstatsache" versteckt ist. Die Geschichte und der Stand experimenteller und theoretischer Bemühungen um die Erscheinung des Randwinkels von Flüssigkeiten liefert ein Beispiel für die abstrahierende Vernachlässigung wesentlicher Merkmale, die heute in Hinsicht auf moderne Probleme der Grenzflächenphysik und -chemie aktuelle Beachtung verdienen. Seitens mehrerer Generationen von Beobachtern wurden sie infolge der Machtwirkung anschaulicher, aber theoretisch ungenügend kontrollierter Begriffe als in sie nicht einzuordnender „Dreckeffekt" ausgeschieden, so daß sie, obwohl kaum der Beobachtung verborgen, doch der Erfahrung entgingen.

2. Grenz(Ober-)flächentension und Gleichgewichtsform von Stoffräumen

Grenzflächen zwischen Stoffräumen bedeuten einen Sprung in der molekularen Raumerfüllung. Ob dieser sich auf die Art der Moleküle oder nur auf ihre Aggregation erstreckt, in jedem Fall sind die Grenzmoleküle (von Fremdstoffzwischenlamellen abgesehen) nach beiden Räumen hin verschiedenen Tendenzen ausgesetzt. Sie sind mit mindestens einem der Binnenmolekültypen identisch und einem spontanen Streben ausgesetzt, in der einen oder anderen Gesellschaft zu verschwinden. Ihr Zustand besitzt mehr „Freie Energie" (*9**) als der der Binnenmoleküle. Der Vorgang des Grenzflächenschrumpfens, der daraus entspringt, muß jedoch in einem „Ungleichgewicht" stecken bleiben. Ein Gleichgewicht derart, daß beim Übergang von Molekülen aus dem „Grenz"- in den „Binnenzustand" sich keine Arbeit gewinnen ließe, ist nicht erreichbar. Das unterscheidet diese Aggregatzustandsänderung von der des Kondensierens. Hier gibt es immer ein Gleichgewicht, in dem bei Übergang von Molekülen aus dem Dampf- in den Binnenzustand oder umgekehrt außer der mit etwaiger Volumänderung verknüpften Volumarbeit keine Arbeit abgegeben oder aufgenommen wird, d. h. es bleibt bei Druckkonstanthaltung die „Freie Enthalpie", bei Volumkonstanthaltung die Freie Energie von Dampf und Kondensat insgesamt ungeändert.

Wenn ein diesem absoluten Gleichgewicht und Minimum Freier Energie analoges nicht erreichbar ist, hat das Bestreben der „Freien Grenzflächenenergie" spontan abzunehmen, doch ein relatives Minimum zur Folge. Das wird ermöglicht: 1. durch Ausformen der Grenzflächen auf minimale Größe und 2. durch energieärmste Verteilungen der vorhandenen Molekelarten auf Grenzflächen und Binnenräume. Die 2. Möglichkeit spielt eine wichtige zusätzliche Rolle an Grenzen von molekular nicht einheitlichen, nicht festen Stoffen. In Berührung mit festen oder flüssigen Körpern erfahren sie mehr oder minder eine Entmischung. Der Einfluß dieser selektiven „Adsorption" auf die „Flüssigkeitsrandlinien" (*4*) ist vermutlich von speziellerer Bedeutung, als bisher allgemein vermutet.

Die 1. Möglichkeit ist ungehemmt nur in Flüssigkeitsbegrenzungen durch Gase oder andere Flüssigkeiten. Diese erstreben immer eine Gleichgewichtsausformung in Gestalt von „Minimalflächen"**) für gegebene

*) Kursive Ziffern: Abschnitte dieser Veröffentlichung; mit Vorsatz I oder II: Abschnitte von I oder II.

**) Der differentialgeometrische Begriff der „Minialflächen" deckt sich nicht ganz mit der kapillarphysikalischen Bedeutung dieses Wortes.

Volumina. Auch die Gleichgewichtsform von festen kristallinen Stoffräumen wird durch die Tendenz ihrer Grenzflächen zur Verkleinerung beeinflußt. Der überlagert sich jedoch die Ordnungstendenz des Kristallgitters. Dort, wo die Gitternetzebenen an fremden Stoffraum grenzen, führt das zu den Kanten und Ecken kristalliner Körper. Die unterschiedliche Ordnung der verschieden orientierten Gitterebenen und daraus resultierende Kraftwirkung ihnen paralleler Außenflächen auf abzutrennende oder anzulagernde Bausteine läßt solche Flächen bei Auflösung eines kugelförmig geschliffenen Kristalls verschieden bevorzugt herausmodellieren, bei Bildung aus Schmelze oder flüssiger Lösung verschieden bevorzugt zusammentreten. In beiden Fällen formt sich die „Gleichgewichtskristalltracht". Auflösungs- bzw. Wachstumstendenzunterschiede spiegeln die der spez., d. h. der auf die Größenänderung der Fläche bezogenen Änderungen der Freien Grenzflächenenergie wider (vgl. Arbeiten von W. Kossel, I. N. Stranski, M. Volmer, nach R. Fricke [1943] (I, 6) und (1)*) und I. N. Stranski [1943] (I, 45b) und (1)). Wir nennen diese Größe kürzer „spez. Grenzflächenarbeit" oder einfach „Grenzflächentension". Dabei mag im Fall der Begrenzung allein durch Gas, strenger durch eigenen Dampf statt von Grenz- auch von „Oberflächen" gesprochen werden.

3. Verdampfungs- und Oberflächen (bildungs)-energie als Funktion der Stoffstruktur

Für die Binnen- und Oberflächenerforschung kondensierter Stoffe ist der Vergleich der Schrumpfung ihrer Eigendampfgrenzfläche mit der Kondensation ihres Dampfes fruchtbar geworden. Doch findet man noch Unklarheiten über die Bedeutungen der benutzten Energiegrößen und ungenaue Schlußfolgerungen, auf die einzugehen im Sinne methodischer und begriffsklärender Betrachtungen lohnend scheint. Auf Stefan (1886) zurückführende Überlegungen stellen die bei Schaffung neuer Dampfmoleküle entweder aus Binnen- oder aus Grenzmolekülen gegen die zwischenmolekularen Bindungskräfte zu leistenden „Abtrennungsarbeiten" einander gegenüber. Deren Differenz hat man als Überschuß potentieller Energie zwischen Grenz- und Binnenzustand anzusehen. Unter Annahmen über Zahl und Anordnung der Nachbarbausteine, mit denen noch merkliche Kraftwechselwirkung besteht, läßt sich das Verhältnis zu dem Überschuß zwischen Dampf- und Binnenzustand errechnen. Stefan kam grob gerechnet für Flüssigkeiten zu der Zahl 1/2. Auf Grund: a) experimenteller Strukturforschung an Kristallen (R. Fricke (l. c.), R. Haul [1943] (I, 26)), b) bestimmterer Vorstellungen über mögliche „Nahordnungen" der Moleküle in Flüssigkeiten (van Urk (2), K. L. Wolf und R. Grafe [1942] (I, 25), R. Haul) sind andere Verhältniszahlen zu erwarten. Es sollte nun gelingen: a) aus der Fernordnung der Kristallbausteine ihre experimentell schwer zugängliche Oberflächenenergie, b) aus der Oberflächenenergie der Flüssigkeitsbausteine ihre experimentell schwer zugängliche Nahordnung zu errechnen, indem jene Überschüsse potentieller Energie der Einzelbaustein-Zustände zu Energiebeträgen der Molekülaggregat-Zustandsänderungen, d. h. zu thermodynamischen Summengrößen in Beziehung gesetzt werden.

Hierbei entstanden Unklarheiten, da die potentiellen Energieunterschiede der Molekülzustände unter Vernachlässigung ihrer Wärmebewegung vielfach als „Oberflächen(bildungs)-" bzw. „Verdampfungsarbeit" oder in anderen Fällen z. B. als Jonisierungs-, Dissoziations-, Solvatations- usw. „arbeit" je Molekül bezeichnet werden. In den makrophysikalischen Energiebeträgen spielen jedoch daneben, um so stärker, je höher die Temperatur ist, Unterschiede kinetischer Energie und der bis zu ihrer Dissoziation steigerbaren innermolekularen Energieaufnahme („Anregung") der Einzelbausteine eine Rolle. Hierzu tritt das den Energieaustausch zwischen ihnen regelnde Bestreben zur wahrscheinlichsten Verteilung auf unterscheidbare Einzelzustände, welches für Molekülgesellschaften mit Hilfe des Begriffes der „Entropie" definierbar ist. Mit abnehmender Temperatur wird der Einfluß des Entropiestrebens geringer. Sein Verschwinden definiert den Temperaturnullpunkt. Nur in diesem würden allein potentielle Energieunterschiede der Molekülzustände ein Maß für mögliche Arbeitsleistung bieten.

Oberhalb des Temperaturnullpunktes tritt um so stärker, je höher die Temperatur ist, neben die Tendenz der Abnahme potentieller Energie im Streben der Stoffe zu

*) Steile Ziffern: Literaturverz. dies. Veröff; mit Vorsatz I oder II: Literaturverzeichnisse von I oder II.

spontanem Ablauf molekularer Veränderungen, womit die Fähigkeit, Arbeit zu liefern, verbunden ist, die Tendenz der Zunahme der Entropie. Unter einer Reaktions-„arbeit" versteht hier die Thermodynamik die mit jener verbundene Änderung Freier Energie (Änderung der Gesamten minus der Gebundenen Energie, d. i. mit der Temperatur multiplizierten Entropieänderung). Auf die umgesetzte Stoffmenge bezogen wird sie als molare Reaktionsarbeit bezeichnet. Außer bei unterkühltem Dampf gibt es dieser Art keine eigentliche Kondensations- oder Verdampfungsarbeit, geschieht Kondensation und Verdampfung unter Gleichgewicht. Es gibt nur eine eigentliche, sog. innere Verdampfungswärme; d. i. die zur Verdampfung unter konstantem Druck benötigte Wärme vermindert um die Arbeit der Volumenzunahme der verdampften Stoffmenge. Im Gleichgewicht reagierender Stoffe bedeutet nämlich ihre meßbare Reaktionswärme, d. h. die gesamte Wärmeinhalts(= Enthalpie-) oder (je nach Druck- oder Volumenkonstanz) Energieänderung die bei reversibel geführter Reaktion umgesetzte Wärme, d. h. die Änderung der Gebundenen Energie. Die Erscheinung der inneren Verdampfungs- (Sublimations)wärme weist wohl darauf hin, daß eine Änderung der Gesamtenergie von Molekülen mit ihrer Verdampfung (Sublimation) oder Kondensation verbunden ist. Wenn sie als Dampf die Gleichgewichtskonzentration besitzen, geht aber der Energiezu- bzw. abnahme verdampfender bzw. kondensierender Moleküle eine äquivalente Entropiezu- bzw. abnahme ihrer Vergesellschaftung parallel; d. h. eine äquivalente Änderung der statistischen Wahrscheinlichkeit ihres Aggregates bewirkt, daß die Differenz der Gesamtenergie und der Gebundenen Energie, d. i. die Freie Energie von Dampf und Kondensat insgesamt ungeändert bleibt.

Anders beim Übergang von Molekülen aus dem Binnen- in den Grenzzustand. Hier ergibt der Überschuß ihrer Energiezunahme über die Zunahme des Produktes aus Temperatur und Entropie eine Zunahme Freier Energie des Stoffes. Auf die umgesetzte (in Moleküleinheiten zu messende) Stoffmenge bezogen wird diese Zunahme als molare Freie Oberflächenenergie σ_M bezeichnet (über das Molvolumen ist diese in die auf die Flächenänderung bezogene [spez.] Größe Oberflächentension σ (2) umrechenbar). Sie wird mit zunehmender Temperatur geringer und Null bei der kritischen Temperatur, oberhalb deren die Wärmebewegung alle Aggregationsunterschiede aufhebt. Mit abnehmender Temperatur wächst σ_M, bis am Temperaturnullpunkt die Zunahme der Freien mit derjenigen der Gesamtoberflächenenergie identisch würde. Dort herrschte also kein Zweifel, auf welche Größe die strukturtheoretischen Überlegungen über das Verhältnis der Bausteinbindungsenergien anzuwenden wären. Man hat seit Stefan meist einfach die molare Gesamtoberflächenenergie $u\sigma_M$ und die molare innere Verdampfungs (Sublimations)-wärme λ_{iM} ins Verhältnis gesetzt (K. L. Wolf und R. Grafe, R. Haul). Die erstere sollte dem potentiellen Energieunterschied von Grenz- und Binnen-, die zweite demjenigen zwischen Dampf- und Binnenzustand proportional sein. Demgegenüber ist betont worden, daß nur auf den Temperaturnullpunkt extrapolierte Werte dieser Größen rein potentiellen Bindungsenergien entsprechen.

van Urk berief sich für Flüssigkeiten auf die Eötvössche Regel, daß die molare Freie Oberflächenenergie σ_M nach der kritischen Temperatur T_k hin linear mit der Temperatur abnimmt; so daß sich für $u\sigma_M$ nach der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung ein temperaturunabhängiger Wert ergäbe:

$$\sigma_M = k(T_k - T) \text{ und } u\sigma_M = \sigma_M - T d\sigma_M/dT = kT_k,$$

während λ_{iM} allgemein von der Temperatur abhinge. Mit Annäherung an den kritischen Punkt selbst nimmt allerdings neben σ_M auch $u\sigma_M$ ebenso wie λ_{iM} zu Null ab. Das schließt indessen nicht die Konstanz von $u\sigma_M$ in einem größeren Temperaturintervall aus. R. Fricke und C. Wagner (2) verwiesen nämlich darauf, daß nach Kirchhoff der Temperaturkoeffizient einer molaren Reaktionswärme allgemein gleich der algebraischen Summe der molaren Wärmekapazitäten der entstehenden und vergehenden Stoffe und sonach $du\sigma_M/dT$ gleich der Differenz $c_{Mo} - c_{Mi}$ der Molwärmen der Grenz- und Binnenmolekülaggregate anzusetzen sei. So machten sie es für Festkörper plausibel, daß in dem Temperaturintervall, in dem aus der Gültigkeit der Dulong-Petitschen Regel die Unabhängigkeit der Molwärme von der Art und Bindung der Bausteine zu erschließen ist, auch c_{Mo} gleich c_{Mi} sei. Dem hieraus folgenden Verschwinden von $du\sigma_M/dT$

im Dulong-Petitschen Bereich steht ein wesentlich von der Molwärme c_{Md} des Dampfes bestimmter Temperaturkoeffizient $d\lambda_{iM}/dT$ gegenüber:

$$du\sigma_M/dT = c_{Mo} - c_{Mi} = 0$$

und

$$d\lambda_{iM}/dT = c_{Md} - c_{Mi} < 0.$$

Bei Temperaturen über Null sind danach weder die Freie noch die Gesamte Oberflächenenergie exakt mit der inneren Verdampfungs(Sublimations)wärme vergleichbar. Ihr Zusammenhang mit den (molaren) Wärmekapazitäten c_M, das heißt mit Größen, welche so wie auch die (molare) Entropie nur für eine Vergesellschaftung von Molekülen, nicht für ein einzelnes Molekül definierbar sind, wenn sie auch auf Stoffmengeneinheiten bezogen werden, vermag den Bedeutungsunterschied vielleicht besonders zu verdeutlichen, welcher zwischen molarer Gesamt-Oberflächenenergie und -Verdampfungsenergie einerseits und entsprechenden strukturtheoretischen Einzelmolekülabtrennarbeiten anderseits beachtet werden muß. Diese sind nach Fricke jedoch für angenäherte Berechnungen der makroskopischen Größen immerhin dienlich. Insofern bedürfen umgekehrt Folgerungen für Flüssigkeitsstrukturen aus Messungen der Stefanschen Zahl mit Benutzung von $u\sigma_M$ und λ_{iM}-Werten bei $T > O$ nach deren Extrapolation auf $T = O$ möglicherweise nicht allzugroßer Korrekturen.

I. Teil. Kapillare Flüssigkeitsformen und ihre Randbedingungen

4. Randwinkel an gleitbarer und „Randwinkelspielraum am Scharnier" der klebenden Randlinie

Für den flüssigen Zustand von Stoffen ist neben der Ausbildung einer formstabilen Berührungsfläche mit nichtfesten Stoffen eine Berührungslinie kennzeichnend, die an der gemeinsamen Grenze mit einer flüssigen oder festen Unterlage oder Wand („Haftfläche") entsteht. Während jedoch die Formbildung der freien Flüssigkeitsgrenzfläche nach autonomem Gesetz eindeutig vonstatten geht, wird die Ausbildung der „Randlinie" oft mehrdeutig. Nur dann, wenn diese sich bei einer Wanderungstendenz, welche der Flüssigkeit irgendwie aufgenötigt wird, zum Gleiten bringen läßt, werden Form und Lage der Randlinie eindeutig. Sie werden von den Form- und Volumenbedingungen der Haftfläche 1 und Flüssigkeit 2 wie von deren Stoffarten und der des Mediums im dritten Raum 3 bestimmt. Den stofflichen Einfluß kann man isoliert in den „Randwinkeln" erfassen, unter denen sich die drei Stoffflächen 12, 23, 31 begegnen. Ist die Haftfläche fest, so ist der Winkel zwischen ihren beiden Grenzflächen 12 und 13 praktisch immer gleich 180° zu rechnen (außer an scharfen Kanten (7). Man hat als stoffcharakteristische Meßgröße dann nur einen Randwinkel (ϑ_2) bzw. seinen Ergänzungswinkel (ϑ_3) zu ($360° - \vartheta_1$, i. A., $= 180°$), andernfalls zwei der 3 Winkel ϑ_i mit der Bedingung $\Sigma\,\vartheta_i = 360°$.

Oft läßt sich aber die Randlinie nicht frei gleiten, klebt sie mehr oder weniger stabil. Dann ist, wenn man die Flüssigkeit vorzudrücken oder zurückzuziehen versucht, statt eines ein ganzer „Spielraum" von Randwinkeln zu beobachten. Die freie Grenzfläche 23 läßt sich innerhalb dieses um die Randlinie wie um ein Scharnier schwenken, bis mit Erreichen eines maximalen „Vordrückwinkels" bzw. minimalen „Rückzugswinkels" die Klebhemmung überwunden und die Randlinie zum Gleiten gebracht wird. Verschiedenste Form- und Größenverhältnisse ergeben eine Vielfalt von Typen des „Randwinkelscharniers" (Beispiele in (7), vgl. im übrigen (I, *14*ff.; II, *2*). Die Grenzen des Randwinkelspielraumes sind i. A. von allen drei die Randlinie bildenden Stoffräumen abhängig. Sie treten an fester Unterlage an Stelle des einen Randwinkels ϑ_2 als Vordrückwinkel ϑ_{V_2} und Rückzugswinkel ϑ_{R_2}. Diese sind Kennzeichen für den Grad der „Benetzbarkeit" der Haftfläche durch die Flüssigkeit 2 im (gasförmigen oder flüssigen) Medium 3. (Verschwindend kleiner Randwinkel ϑ_2: „Vollständige Benetzung", Randwinkel von 180°: „Unbenetzbarkeit".) Das Verständnis der stoffcharakteristischen Ausbildung von Gas 3-Begrenzungslinien bzw. -winkeln von Flüssigkeiten 2 auf einer Haftfläche 1 setzt das der sogenannten „kapillaren" Formbildung der freien Stoff-Fläche 23 voraus. Doch ist diese ihrerseits auf Vorgabe von Randlinie oder -winkel als „Randbedingung" angewiesen.

5. Gauß-Laplace'sches Krümmungsgesetz flüssiger Grenzflächen

Im Gegensatz zur anisotropen Tension der Grenzflächen kristalliner fester (oder flüssiger, Wo. Ostwald [I, 46]) Körper ergibt die isotrope Struktur nichtkristalliner flüssiger oder glasiger eine Abrundungstendenz ihrer freien Grenzflächen, deren isotrope Tension ein Maß der Tendenz

ist. Sie kann sich bei flüssigen Körpern immer frei, bei glasigen nur im erweichten Zustand betätigen. Sie führt bei konstantem Druck innerhalb der Flüssigkeit 2 immer zur kugeligen Abrundung; bei Vorhandensein eines Druckgradienten in Richtung eines mit der massenspez. Kraft g auf die Moleküle wirkenden Trägheitskraftfeldes (z. B. Schwere- oder Zentrifugalfeld) zu einer charakteristischen Modifikation. An gekrümmten Grenzflächen 23 ruft nämlich die Tension eine direkte mechanische Wirkung in Form eines Sprunges δp_{23} des zu beiden Seiten herrschenden Druckes hervor. Dieser Krümmungsdrucksprung errechnet sich aus Tension γ_{23} und Hauptkrümmungsradien r_a und r_b (z. B. nach der Bilanz von mechanischer Arbeit des Überdruckes δp_{23} und Änderung der Freien Grenzflächenenergie bei vergrößernder Verschiebung des Segments der Fläche, N. K. Adams Buch (1938) (I, 11)), zu: $\delta p_{23} = \gamma_{23}(1/r_a + 1/r_b)$. Ohne Druckgradient in den Räumen 2 und 3 folgt längs ihrer Grenzfläche überall gleicher Druckunterschied und daraus gleiche Krümmung, kugelige Form. Unterschied der Dichten ρ_2, ρ_3 führt bei Vorhandensein von Druckgradienten $\rho_2 g$ und $\rho_3 g = \delta p/\delta h$ zu einem Gradienten $\partial \delta p_{23}/\delta h = (\rho_2 - \rho_3)g$ des Drucksprunges δp_{23}. Im einfachen Fall des Schwerefeldes (g = Schwerebeschleunigung) muß δp_{23} proportional mit der Tiefe h und dem Wichtesprung $(\rho_2 - \rho_3)g$ zunehmen. Daraus, daß anderseits überall Drucksprung und Krümmung über die Tension miteinander zusammenhängen, resultiert das Gesetz von der Krümmungsänderung in Richtung des Drucksprung-Gradienten:

$$\frac{\partial(1/r_a + 1/r_b)}{\partial h} = \frac{(\rho_2 - \rho_3)\,g}{\gamma_{23}} = \frac{2}{a^2};$$

$$\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} = \frac{2h}{a^2} + \text{const}$$

Dieses von Laplace (1806) (ursprünglich mit speziellen Annahmen über die Molekülattraktionsgesetze) und von Gauß (1830) abgeleitete Differentialgesetz für die kapillaren Flüssigkeitsformen, d. h. für die Differentialausdrücke ihrer Hauptkrümmungsradien, führt zu den Minimalflächen, welche noch von den jeweiligen Berandungsbedingungen an ihren Haftflächen abhängen. Erlauben diese in den Niveauebenen der Druckgradienten eine freie Ausbildung der Minimalform, so erhält man mit ihnen kreisförmige Schnittkurven. Dem längs dieser Schnittkurven konstanten Drucksprung entspricht ein konstantes Krümmungsmaß der Fläche 23. Die Gauß-Laplacesche Gleichung führt unter den speziellen Randbedingungen der Haftfläche immer zu einer eindeutigen Ausformung jeder flüssigen Grenzfläche. Die Kombination $a^2/2 = \gamma_{23}/(\rho_2 - \rho_3)g$ von Tension und Wichtesprung fungiert hierbei als Stoffkonstante der Grenzfläche. (Die „Kapillaritätskonstante" a hat die Dimension [Länge].) Während die stärkere Druckzunahme in Richtung der massenspez. Feldkraft g immer auf Seiten des dichteren Stoffes liegt, herrscht Überdruck immer auf der Hohlseite (bei Sattelflächen Krümmungsvorzeichen beachten!). Hieraus z. B. Übereinstimmung in der Form zwischen liegenden Tropfen und Blasen unterhalb, hängenden Tropfen und Blasen oberhalb ihrer Haftfläche im flüssigen Medium (N. K. Adam). Der hydromechanische Krümmungsüberdruck auf der Hohlseite jeder flüssigen Grenzfläche, der mit wachsenden Krümmungsradien kleiner und an Ebenen Null wird, ist nicht mit dem sogenannten „Binnen- oder Kohäsionsdruck" innerhalb jeder Flüssigkeit zu verwechseln. Dieser ist ähnlich dem Zusatz-Kohäsionsdruck realer Gase eine dem thermischen (Ausdehnungs-) Druck der Temperaturbewegung entgegenwirkende, einzeln mechanisch nicht faßbare Rechengröße (L. Prandtl [3]). Leider herrscht in der Literatur aus den in dieser Abhandlung mehrfach angedeuteten historischen Gründen selbst in Handbüchern eine große Unklarheit aller Begriffe, welche für die Theorie flüssiger Grenzflächen benötigt werden. Das hat schon G. Bakker (4) bemerkt (vgl. z. B. l. c. S. 8 und Fußnote 2, S. 388), ohne daß sein Handbuchband den Zustand gebessert hätte (in dem nicht nur schwierige oder umstrittene thermodynamische Begriffe, die wir hier zu klären versuchen (*3*, *9*), sondern auch einfache mechanische wie „Druck" und „Kraft" unexakt eingeführt und benutzt werden, z. B. l. c., Kap. I, § 2).

6. Meßbarkeit der (Schrumpfungs-) Tension flüssiger Stoff-Flächen auf Grund ihres Krümmungsgesetzes

In der Abkürzung für spez. Freie Grenz-(ober)flächenenergie wurde hier das übliche Wort „Spannung" durch den im Begriff der „Lösungstension" auch im Deutschen schon benutzten Ausdruck „Tension" ersetzt, um Mißverständnisse zu beseitigen. Solche sind

besser vermieden in der angelsächsischen Literatur, wo das Wort „tension" unseren Begriff von dem der kontinuumsmechanischen „Spannungen" unterscheiden läßt. (In einer Untersuchung von Bartell, Culbertson und Miller (s. 8) über ihren Einfluß auf Randwinkel als „stress" bzw. „strains" bezeichnet). Daß nicht nur einzelne, sondern alle Meßverfahren der Tension auf dem Gauß-Laplaceschen Gesetz beruhen, wird in der bisherigen Literatur fast durchweg übersehen. Insbesondere werden die „Abreißverfahren" meist noch unter der täuschenden Vorstellung besprochen, als würde die Tension direkt als eine „Spannungskraft"/Länge gemessen, und wurde die Anwendbarkeit z. B. des „Ringabreißverfahrens" als exakte Methode wegen der Unzulänglichkeit dieses kontinuumsmechanischen Tensionsbegriffes für physikalisch-chemische Probleme bezweifelt (N. K. Adam, l. c.).

Es ist jedoch nur für einfache geometrische Formen das Gewicht maximal möglicher, angesaugt durch Krümmungsunterdruck hängender Flüssigkeitskörper, wie auch die Gewichtszu- bzw. abnahme von Tauchkörpern, die eine flüssige Fläche durchschneiden und deren Wandung je nach dem Benetzungswinkel einen Meniskus aus- oder einwölbt, gerade gleich der senkrechten Komponente einer derartigen fiktiven Spannkraft; sie erscheint durch die Tension γ_{23} der Fläche und die Länge L ihrer Haftrandlinie gegeben. Es kann hier nicht ausführlicher dargelegt werden, wie das für rotationssymmetrisch-senkrechte und lange zylindrisch-waagerechte Flächen 23 aus der Integration ihrer Profilkurven zur Berechnung ihres Volumens unter der Gauß-Laplaceschen Krümmungsbedingung folgt. Ist der Neigungswinkel der Profilkurve gegen die Horizontale im Niveau der Haftrandlinie α und im anderen Grenzniveau der Integration Null, so ergibt sich das Volumen $V \approx L (\sin \alpha)\, \gamma_{23}/(\rho_2 - \rho_3)g$, wobei L die einfach oder doppelt zu rechnende Zylinderlänge bzw. Haftkreislänge $2\pi R$ bedeutet. Für das Gewicht des berechneten Volumens im Medium 3 folgt daraus $V(\rho_2 - \rho_3)\, g \approx \gamma_{23} L \sin\alpha$. Tatsächlich bedarf es im allgemeinen eines von den geometrischen Verhältnissen (z. B. R^3/V) abhängigen Korrekturfaktors. Infolgedessen erfordert die Messung der Tension γ_{23} letzten Endes nicht eine Messung der Gewichtskraft $V(\rho_2 - \rho_3)\, g$ sondern eine getrennte Ermittlung von V und $(\rho_2 - \rho_3)g$. Mißverstanden wurde anfänglich in der angedeuteten Art neben dem Ringabreißverfahren (W. D. Harkins und H. F. Jordan, B. B. und H. Z. Freud [1930] [I, 52, 53]) u. a. das Verfahren des hängenden Tropfens (7). Dagegen ist die beanstandete Vorstellung bei A. Fergusons (5) Gewichtszunahme- oder Auftriebsverfahren (vgl. dazu die „Kapillarwaage", V. v. Lang [6]) rechnerisch ohne Folgen, wenn rotationssymmetrische oder längliche Tauchkörper verwendet werden, was für G. D. Yarnold (7) zutrifft, der dem Verfahren durch Abwandlung für Randwinkelbestimmung aus dem Verschwinden des Meniskus an einer Tauchkugel in bestimmter Höhe eine interessante Neuanwendung gab.

Man begegnet aber heute noch nicht nur bei diesen, sondern sogar bei dem kapillaren Steighöhenverfahren der „Erklärung" durch ein „mechanisches Gleichgewicht zwischen Oberflächenspannungskraft und hängendem Flüssigkeitsgewicht". Wie ungenügend diese gegenüber dem einfachen Hinweis auf den Krümmungsdrucksprung an der Meniskusfläche ist, erhellt daraus, daß entsprechend dem sogenannten Paradoxon des hydrostatischen Druckes das Kapillarrohr unterhalb der Randlinie beliebig weit sein, die fiktive „Spannkraft" also gleichhohe Flüssigkeitssäulen beliebigen Volumens „halten" kann (Abb. 1).

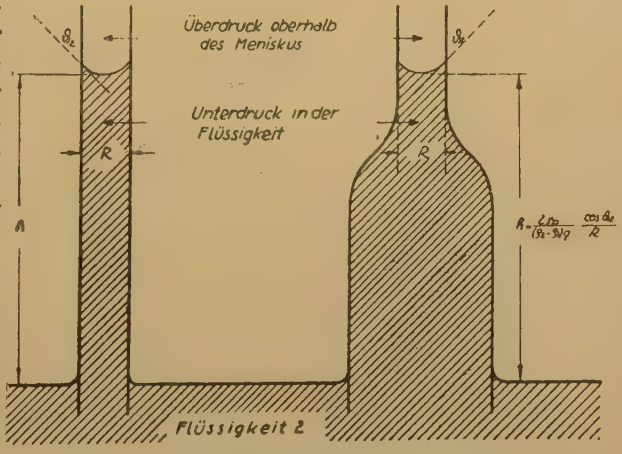


Abb. 1. Zur Ableitung der Steighöhe in Kapillaren. (Flüssigkeit 2 in Medium [Flüssigkeit oder Gas] 3).

Drucksprung am Meniskus (Kugelkappe, Haupt-Krümmungsradien

$$\frac{R}{\cos\vartheta_2} = r_a = r_b$$

$$\gamma_{23}\frac{2}{R/\cos\vartheta_2} = \frac{2\gamma_{23}\cos\vartheta_2}{R} = (\varrho_2 - \varrho_3)gl$$

Zwischen Meniskus und Bezugsdruckniveau angesaugt hängendes Volumen V

bei Konstanter	bei unterhalb Meniskus vergrößerter Kapillarrohrweite
$V = \pi R^2 h$	$V > \pi R^2 h$
Gewicht $G = V(\varrho_2 - \varrho_3)9 = V\frac{2\gamma_{23}\cos\vartheta_2}{R\,h}$	
$G = 2\pi R\gamma_{23}\cos\vartheta_2$	$G > 2\pi R\gamma_{23}\cos\vartheta_2$

Bei konstanter Rohrweite hat man allerdings ein Beispiel mehr dafür, daß die kontinuumsmechanische Methode in speziellen Fällen zu täuschenden Erklärungen über die Wirkung der Tension führt. Neuerdings bemühte sich L. Prandtl (3) eine spannungsähnliche Auffassung der Tension besser zu begründen, indem sie berechnet wird als Integral des Produktes einer mechanischen Spannung mit dem Längenelement der Entfernung von der Oberfläche erstreckt über den Wirkungshalbmesser zwischenmolekularer Anziehungskraft (ähnlich auch Bakker [4] u. a. Kap. I, § 3 bei sehr unklarem Begriff des „hydrostatischen Druckes" (5)). Doch vermag das nicht die Widersprüche zu beheben, in welche die Anwendung dieser Auffassung bei Meßverfahren und, wie zu zeigen (8ff.), bei Deutung der Randwinkel geraten kann.

Ebenfalls entgegen landläufiger Vorstellung kann die „von einem Gewicht gespannte" Seifenlamelle keine ebene, sondern nur eine nach Gauß-Laplace gekrümmte Doppelfläche sein. Anderseits ist vermutlich die besondere Stabilität derartiger Lamellen durch flüssig-feste gelartige Strukturen bedingt, wodurch sie überhaupt kein für Flüssigkeitsflächen typisches Verhalten aufweisen. Bedingend und ausreichend für Tension und Krümmungsgesetz flüssiger Molekülpakkungen ist, daß die Grenzmoleküle bestrebt sind, Binnenmoleküle zu werden. Wie wenig ein spezielles Attraktionsgesetz der Bausteine und eine Spannkraft Newtonscher Axiomatik Voraussetzung sind, ergibt sich auch aus dem Erfolg des „Tropfenmodells für Atomkerne" mit „Oberflächentension von Kernsubstanz" (L. Meitner und O. R. Frisch, Bohr und Wheeler [8]).

7. Randwinkel oder hysteretische Randlinienlage als Randbedingung zur eindeutigen Flüssigkeitsform

Das Krümmungsgesetz läßt die Grenzflächen nur dann eindeutig ausformen, wenn die „Randbedingung" vorgegeben ist. Die bisherige Kapillaritätstheorie sah diese in dem Randwinkel gegeben, welcher der vorliegenden Stoffkombination eigen sei. Daß damit frei gleitbare Randlinien vorausgesetzt wurden, blieb fast unbeachtet. In der Anwendung der Theorie für Methoden zur Messung der Tension störte diese Unvollkommenheit wenig. Denn hier wird immer angestrebt, von stofflichen Randbedingungen durch die Haftfläche freizukommen. Formteile, z. B. von liegenden großen Tropfen, sind nur von Wichtesprung und Tension ihrer Stoff-Fläche bestimmt. Die Gesamtform einer Flüssigkeit hängt jedoch von der Lage der (unter Umständen klebenden) Randlinien oder von (an gleitbaren Randlinien frei gebildeten) Winkeln ab, in denen sich Flüssigkeit und Haftflächen verbinden. In die Kinematik solcher Verbindungen (II, Anhang) gehen noch ein als weitere Variable: Die „Koordinaten der Flüssigkeitslage" gegenüber den Haftflächen („Bezugsflächen"). Das können sehr verschiedene, eine oder mehrere geometrische Größen sein. Für die Tauchplatte (II, Abb. 1) z. B. genügt die Eintauchtiefe; an liegenden Tropfen vor allem deren Volumen, neben diesem der Ort der Tropfenachse, ferner etwaige Bestimmungsgrößen für Formänderungen unter äußeren Kräften (Schwerkraft infolge Neigung der Unterlage [II, Abb. 2] oder Windkraft) oder für zusätzliche Berandungen (z. B. eintauchender Stab, Abb. 2). Auch die „Randlinienlage" (auf der Bezugsfläche: „absolut", gegenüber der Flüssigkeit „relativ") ist jeweils durch verschiedenste geometrische Größen zu kennzeichnen (Tauchplatte: Randlinienentfernung vom Plattenende und ihre Differenz gegenüber der Eintauchtiefe; Tropfen: Bei ungestört kreisförmiger Basis deren Durchmesser).

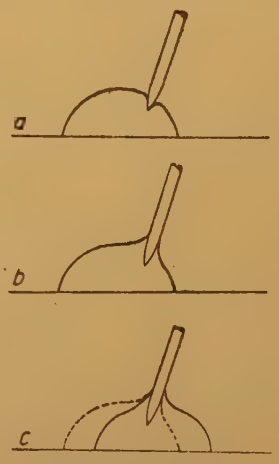


Abb. 2 Zusätzliche Berandung eines liegenden Tropfens durch eingetauchten Stab.

a) Schlechte Benetzung des Stabes
b) Gute Benetzung des Stabes, Hysteresen der Unterlagerandlinie
c) Überwindung der Unterlagerandlinienhysterese durch Abrundungstendenz der Stabrandlinie, der Tropfen fließt um den Stab herum.

Kleben der Randlinie bedeutet Konstanz der absoluten Randlinienlage. Hat man damit zu rechnen, so besteht kein ein-

deutiger Zusammenhang zwischen der absoluten Randlinien- und der Flüssigkeitslage (Tauchplatte: Keiner zwischen Randlinien- und Flüssigkeitsniveauhöhe über Plattenende; Tropfen: Keiner zwischen Basisdurchmesser und Volumen). Die Zuordnung hängt jeweils mit von der Vorgeschichte der Relativbewegung von Flüssigkeit und Haftfläche ab („Randlinien-oder Benetzungshysterese"). Eine Skala möglicher (hysteretischer) relativer Randlinienlagen ist der Skala varierter Formen und Lagen der Flüssigkeit dagegen eindeutig zugeordnet, denen die konstante absolute Randlinienlage gemeinsame Randbedingung ist. Allgemein ist, wenn Randlinien- und Flüssigkeitslage vorgegeben sind, die Größe des oder der Randwinkel nur notwendige Folge gemäß dem Gauß-Laplaceschen Gesetz.

Von H. Dunken (II, Fußnote 4a) wurde der zylindrische Tropfen auf schiefer Unterlage berechnet. Unter Umständen ist keine dem Gauß-Laplace'schen Gesetz genügende Form mehr möglich, wenn die Haftfläche stärker gekippt wird. Dabei gehen die Formen des horizontal liegenden Tropfens über die des schief liegenden und hängenden in die des horizontal hängenden stetig über. Rotationssymmetrische Tropfen ließen sich bisher nur für horizontale Haftflächen berechnen. Eine Meßmethode der Grenzflächentension gründet auf der Ermittlung des maximal möglichen hängenden Tropfens (Dunken [1942] [II, 12]; vgl. dazu kinematographische Studien von Andreas, Edgerton, Hauser, Holt, Tucker [9] und Versuche mit spaltförmiger Öffnung, Hermann [10], zu maximal möglichen Blasen s. W. Fritz [11]). Basis und Randlinie des Tropfens sind hierbei an seine Austrittsöffnung gebunden. An scharf gekrümmten Kanten solcher Öffnungen ist nicht kontrollierbar, ob Formveränderungen des wachsenden Tropfens der bisherigen Theorie entsprechend von unendlich kleinen Randlinienverschiebungen unter Konstanz des Randwinkels oder von Randwinkelveränderungen unter Kleben der Randlinie begleitet sind. Tropfen mit schiefer Haftbasis sind nur möglich, wenn ihre Randlinien kleben. An diesen treten sämtliche Werte des Randwinkelspielraumes zugleich auf, einschließlich von „Grenzwinkeln", wenn ihre Haftfläche die maximale Neigung einnimmt, welche die Tropfen noch stabil kleben läßt. Sie blieben seit Sulman (1920) (I, 31) unbeachtet (neuerdings vgl. noch Mac Dougall und Ockrent [12]). Ein ähnlicher theoretisch bisher vernachlässigter Fall ist z. B. der von Tropfen mit nichtkreisförmiger Haftbasis. Auch deren Randlinien befinden sich immer in Hysteresela gen. Die Tension der Tropfenoberfläche verursacht eine „Basistension zur kreisförmigen Abrundung" (II, Anhang), deren Vollendung nur durch Klebhemmungen aufgehalten werden kann. Auch hier wird längs der klebenden Randlinie eine stetig variierte Skala von Randwinkeln ausgebildet.

Die Rechnungen Dunkens erbrachten ein für die Randwinkeltheorie neuartiges Ergebnis: Grenzwerte der relativen Randlinienlage und des Randwinkelspielraumes können bereits aus Grenzformen gemäß dem Krümmungsgesetz, d. h. allein aus der „Kapillaritätskonstante" der freien Grenzfläche folgen. Im allgemeinen ist jedoch zu erwarten, daß die maximal und minimal möglichen Grenzwinkel als von allen drei Stoff-Flächen abhängiges Stoffkonstantenpaar vorgegeben sind und daß sie die Grenzen der Flüssigkeitsform bestimmen. Dies entspricht der bisherigen Theorie mit dem Unterschied, daß diese nur einen als Stoffkonstante vorgegebenen Winkel als Randbedingung in Erwägung zog, welcher sich durch stoffliche Umsetzungen auch langsam wandeln kann (Konstanz der relativen Randlinienlage und des Randwinkels). Eine Veränderung der Flüssigkeitslage bewirkt dann frei gleitende Änderung der absoluten Randlinienlage. Zu jedem vorgegebenem Randwinkel gehört eindeutig eine Flüssigkeitsform und umgekehrt, sobald die Flüssigkeitslage (z. B. Tropfenvolumen) feststeht. Die absolute Randlinienlage (Basisdurchmesser) ist dann nur notwendige Folge gemäß dem Gauß-Laplaceschen Gesetz. So beruhen einige Meßmethoden des Randwinkels auf dessen Zusammenhang mit der Form von Tropfen gegebenen Volumens (Flüssigkeitslage) (O. Talmud und N. M. Lubmann [1930] [I, 37], J. W. Wark [1933] [II, 20], G. L. Mack und D. A. Lee [1936] [I, 41]).

II. Teil. Bisherige mechanische und physikalisch-thermodynamische Randwinkeltheorie im Widerspruch zur Beobachtung

8. Die Youngsche Idee vom „Gleichgewicht der Kräfte an der Randlinie"

Daß Flüssigkeiten an festen Flächen je nach den stofflichen Verhältnissen mit ver-

schieden großem Winkel haften, legt nahe, daß dessen Größe Ausdruck eines Gleichgewichtes der Kräfte zwischen den Grenzmolekülen sei. Th. Young (1805) hat in genialem Einfall den cos des Winkels ϑ_2 mit den Tensionen γ_{ik} der drei Grenzflächen in eine Gleichung gebracht:

$$\gamma_{23}\cos\vartheta_2=\gamma_{13}-\gamma_{12},$$

die seit 150 Jahren in der Literatur eine ebenso unentbehrliche wie schwer verständliche Rolle spielt und weder theoretisch begrifflich noch experimentell jemals exakt bewiesen worden ist. Ihr Ursprung liegt in der alten Vorstellung von einer in Flüssigkeitsoberflächen herrschenden (Zug-)Spannungskraft, die sehr unbedenklich auf Festkörperflächen übertragen wurde. Die kritische Betrachtung der Tensionsmeßverfahren flüssiger Flächen ergab, daß diese Auffassung teils überflüssig, teils falsch ist (*6*). Die Schwierigkeiten, die sie der Entwicklung der Grenzflächenforschung schon bereitete, zeigen historische Beispiele (I, Fußnote 53). An Festflächen kollidiert sie vollends damit, daß deren Verhalten neben der Tendenz zum Schrumpfen von einer zum Bewahren von Größe und Form beherrscht wird. Daher können sie als Folge von Dehnung oder Stauchung (Zug- oder Druck)-Spannungen aufnehmen. Die hiermit verbundene Erhöhung der Freien Grenzflächenenergie macht sich in erhöhter Reaktionsbereitschaft (an Metalloberflächen z. B. auch in der Einordnung in die elektrochemische Spannungsreihe) bemerkbar.

Daß die vom Vorzeichen ihrer Verformung unabhängige Freie Energie-Erhöhung und nicht die mechanische Spannung für die Randwinkelausbildung entscheidend ist, zeigten unmittelbar auch Versuche von Bartell, Culbertson und Miller (1936) (I, 54), wonach sowohl mit Zug- wie Druckbelastung parallel zur Grenzfläche z. B. von Messing und Glas der Wasser-Luft-Randwinkel ϑ_2 zunahm, $\gamma_{23}\cos\vartheta_2$ also abnahm. Warum danach (unter Annahme der Youngschen Gleichung) dieselbe mechanische Spannung in der wasserbedeckten Messingfläche (z. B.) die Grenzflächentension γ_{12} stärker erhöht als in der luftbedeckten γ_{13}, gehörte zum vollen Verständnis jener Beobachtung. Hier soll sie nur unterstreichen, daß jedenfalls an festen Grenzflächen jeder Versuch einer Auffassung des Youngschen Gleichgewichts als ein Ausbalanzieren mechanischer Spannung absurd ist. Seine zur Gedächtnishilfe gleichwohl nützliche Veranschaulichung durch das „Gleichgewicht von Kräftepfeilen" tangential zu den drei Grenzflächen und größenproportional zu den drei Größen γ_{ik} (I, Abb. 1) erfüllt nicht einmal formal das „Prinzip der virtuellen Verrückungen" (I, *22*). Auch Neumanns Gleichungen zwischen den sin der drei Winkel (*4*), falls auch Stoffraum 1 flüssig ist (eine Verallgemeinerung der Youngschen (I, *23*)) würden nur bei kräfteloser Verschieblichkeit der Randlinie mechanisch exakt.

Da die Tensionen gasförmig- und flüssigfester Grenzflächen nicht allgemein meßbar sind, gibt es auch keine direkte experimentelle Begründung der Youngschen Gleichung. Die prinzipielle Prüfung der Neumannschen scheint gesichert (N. Fuchs [1930] [I, 50]), obwohl sie durch Unsicherheiten über die einzusetzenden Tensionswerte infolge Gasadsorption (*13*) entscheidend gestört sein kann (Versuche von Frumkin und Mitarbeitern [1932] [I, 51a] und des Verf. [II, Fußnote 14], s. a. Frumkin über ein negatives Prüfergebnis Lyons [1930]). Im Sinne einheitlicher Auffassung der Randwinkelerscheinungen bedarf die Youngsche Idee durchaus noch einer allgemeinen molekularphysikalischen Durchführung, die über die kontinuumsmechanischen und thermodynamischen Auffassungen von Freier Grenzflächenenergie hinausführt.

9. „Kraft" und „Freie Energie" in „physikalischer" und „chemischer" Thermodynamik und das Youngsche Tensionengleichgewicht

In der bisherigen Anwendung des hier Tension der Grenzfläche f_{ik} genannten Differentialquotienten $\delta F/\delta f_{ik}$ der Freien Energie F überlagern sich die theoretischen Methoden zweier Vorstellungskreise, deren makrophysikalische Begriffe dem molekularen Aufbau der stofflichen Körper nicht Rechnung tragen. Diese werden in der „Mechanik deformierter Körper" als räumliche „Kontinua" behandelt, soweit ihre Verhaltungsweisen sich mit dem Newtonschen Kraftbegriff und aus ihm ableitbaren Arbeitsleistungen beschreiben lassen. Dagegen betrachtet die Thermodynamik den in Arbeits- und Wärme-Austauscheffekte unterschiedenen Energie-Austausch eines willkürlich abgegrenzten Stoffegebietes („Systems") mit seiner Umgebung, wobei sie die mechanischen Kraftwirkungen und Arbeitseffekte in umfassendere Prinzipien ein-

bezieht. Beachtet sie als „physikalische" lediglich „äußere Arbeitskoordinaten", so betrachtet auch sie die Körper nur als räumlich-kontinuierliche Massen, die (auf ihre Masse und geometrische Größen bezogene) „spez. Stoffkonstanten" besitzen. Erst die „chemische Thermodynamik" (s. Buch Schottky, Ulich, Wagner [1928] [I, 3] n. Fußnote 53 in I) kennt zusätzlich molekulare „innere Koordinaten" und (auf ihre Variationen, d. h. auf in Molekül- oder Mol-Einheit gemessene Stoffmengen bezogene) „molare Konstanten" (I, *28*). Die wichtigste äußere Arbeitskoordinate ist das Volumen, mit negativem Vorzeichen ihm beigeordnet als Differentialquotient $\delta F/\delta V = -p$ der Druck an der Grenze des Stoffgebietes, wo sich von außen und von innen her wirkender Druck begegnen. Eine Betrachtung dieses Begriffes mag die Kritik des der Tension erleichtern und an einige Begriffsbildungen erinnern, die oft zu Verwechslungen Anlaß geben (s. hierzu (*3*)).

a) Der Druck und die Freie Energie von Stoffräumen

Wie der Energiebegriff gehören die partiellen Differentialquotienten der Freien Energie als „Arbeitskoeffizienten" („generalisierte Kräfte") sehr verschiedenen Vorstellungskreisen an, deren Grenzen sich überschneiden können. Entscheidender für die Einordnung sind die Arbeitskoordinaten („generalisierte Wege"). Der Druck fügt sich als flächenspez. Kraft der kontinuumsmechanischen Methodik ein und gehört zugleich der physikalisch-thermodynamischen an als „Arbeitskoeffizient nach dem Volumen". Er dient aber auch als Spiegel durchaus chemisch-molekularer Variabilitäten.

1. So z. B. bedeutet spontane Zunahme des Volumens bei gleichbleibendem oder abnehmendem Druck Abnahme Freier Energie. Der Druck tritt hierbei als rein mechanische Größe auf. Er ist Arbeitskoeffizient, das Volumen Arbeitskoordinate; mit deren Änderung multipliziert ergibt der Druck den Arbeitseffekt, welcher gleich der Freien Energieänderung ist.

2. Hat man aber einen unterkühlten Dampf, so nimmt bei Kondensation unter konstantem Volumen ohne Änderung einer äußeren Koordinate sein Druck und mit ihm seine Freie Energie ab. Dafür erscheint als innere Koordinate variiert die Menge der kondensierenden Moleküle. Als generalisierte Kraft ist ihr zugeordnet die molare Kondensationsarbeit zwischen unterkühltem Dampf und Flüssigkeit. Auf Grund der Beziehung zwischen Druck und Molekülkonzentration von Gasen im Raum dient die Gasdruckänderung bei solchem Stoffumsatz („Reaktion") mit Änderung der Molekülmenge als Änderungsmaß der allgemeinen inneren Arbeitskoordinate „Formelumsatzmenge" (Reaktionslaufzahl). Diese ergibt multipliziert mit der molaren Reaktionsarbeit als Arbeitskoeffizient die Reaktionsarbeit, welche gleich der Freien Energieänderung ist.

3. Wird das Volumen eines Flüssigkeits-Dampf-Gemisches vergrößert, so ändert sein Druck sich nicht und auch nicht seine Freie Energie. Das vergrößerte Volumen wird durch eine Menge zusätzlich verdampfter Moleküle ausgefüllt. Die Gleichgewichtskonzentration und -Druck bleiben ohne eigentliche „Verdampfungsarbeit" (*3*) erhalten. Dennoch hat der Druck mit Vergrößerung des Volumens Arbeit geleistet, deren Energiewert jedoch nicht aus der Freien Energie des Gemisches stammt, sondern diesem oder der Umgebung als „äußere Verdampfungswärme" zusätzlich zur „inneren", der „Reversiblen" (Gleichgewichts-)Reaktionswärme (*3*)) entzogen wurde. Solche sogenannte „Volumarbeit" ist in Fällen wie diesem nur mechanischer Begleiteffekt eines chemischen Umsatzes.

4. In anderen Fällen, mit gleichzeitiger Änderung des Druckes kann jedoch das Integral $\int pdV$ von „Volumarbeiten" auch Maß der Freien Energieänderung, mechanisches Äquivalent der Reaktionsarbeit zwischen Stoffen sein, die nicht in Gleichgewichtsdrucken vorliegen; z. B. zwischen Gasen vorgegebener Ausgangs- und Endkonzentrationen, deren Reaktion über den „van't Hoffschen Gleichgewichtskasten", in den sie nach Einstellung auf ihre Reaktionsgleichgewichtsdrucke eingeführt werden, geleitet wird.

In Analogie zur „Freien Oberflächenenergie" könnte man alle Arbeitsfähigkeit infolge möglicher Veränderungen äußerer oder innerer Arbeitskoordinaten, die mit dem Volumen in Zusammenhang stehen, als „Freie Volumenenergie" eines Stoffgebietes bezeichnen. Analog der „spez. Freien Grenzflächenenergie" ist der (von innen wirkende) Druck die „spez. Freie Volumenenergie". Die Dimension dieser [Energie/

Volumen] hat ebensoviel Sinn wie die jener [Energie/Fläche], ohne daß in beiden Fällen die thermodynamische Bedeutung der Größen hiermit erschöpfend gekennzeichnet wäre. Im Gegensatz zur mechanischen Abkürzung der Druckdimension [Newtonsche Kraft/Fläche] hat dagegen wegen der mangelhaften Einfügung der Tension in mechanische Kräftegleichgewichte deren Dimension [Newtonsche Kraft/Länge] keinen allgemeinen mechanischen Sinn; nur im speziellen Fall gekrümmter flüssiger Grenzflächen, wo die Tension im hydromechanischen Krümmungsüberdruck der Hohlseite faßbar wird (5), ergänzt ihre gekürzte Dimension sich mit dem Krümmungsmaß zur mechanischen Druckdimension.

b) Die Tension und die Freie Energie von Stoff-Flächen

Die mit einer spontanen Veränderung innerer Arbeitskoordinaten verbundene Abnahme Freier Energie kann nur ausnahmsweise in unmittelbar meßbare Arbeitsvorgänge an äußeren Arbeitskoordinaten übergeleitet werden. Neben dem Volumen an Ein- und Ausgang des van't Hoffschen Gleichgewichtskastens bietet z. B. die elektrische Arbeitskoordinate in Helmholtzschen galvanischen Reaktionsketten hierzu eine Möglichkeit. Die willkürliche Handhabung von „Hemmungen" und die „reversible Führung" des spontanen Vorganges, welche die Abnahme der Freien Energie als „maximale Arbeit" gewinnen ließe, ist an diese Möglichkeit gebunden. Doch hängt die Anwendbarkeit des Begriffs der Freien Energie nicht von ihr ab, nachdem dieser und die von ihm erfaßbare Erscheinung „spontan ablaufender Vorgänge" molekularstatistisch begründet werden konnte (Schottky, Ulich und Wagner n. Fußn. 9 in I).

Es ist Sache der Statistik, nicht meßbare Umsätze der Freien Energie für elementare Reaktionen zu berechnen; Sache der Thermodynamik, sie mit meßbaren (z. B. Wärme-)Effekten in allgemeine Zusammenhänge zu bringen und den Aufbau der Freien Energieänderungen komplizierter Reaktionen aus denen elementarer zu ermitteln. Statistische Ansätze müssen für jeden Sonderfall speziell aufgestellt werden. Für der Zustandswechsel zwischen Grenz- und Binnenmolekül (3) ist die Änderung der Freien Energie nur erst an Eigendampfbegrenzungsflächen molekular einfacher Stoffe statistisch berechnet worden (s. R. Haul [I, 26]). Bei der Anwendung der Thermodynamik kommt es darauf an, altbekannte Ergebnisse auf die Vorgänge der Grenzflächenschrumpfung, -neu- und -umbildung zu übertragen. Hier liegt die Schwierigkeit in der speziellen Deutung jener Vorgänge im Rahmen allgemeiner Begriffe und Gesetze. Dafür erscheint es aufschlußreich, wie wertlos für das Verständnis O. C. Shephards (1932) (I, 49) formal exakte Ableitung der Youngschen Randwinkelgleichung blieb, für die er davon Gebrauch machte, daß die Thermodynamik neben den Begriffen von „Kraft" und „Weg" auch den des „Gleichgewichtes" verallgemeinert hat.

Fehlen von Gleichgewicht oder Arbeitsfähigkeit ist von der Mechanik als „potentielle", von der Thermodynamik als Freie Energie definiert. Wenn die Änderung von Arbeitskoordinaten spontan erstrebt, aber gehemmt wird, hat man „metastabiles" oder „gehemmtes" Gleichgewicht (Schottky, Ulich, Wagner). Änderung der potentiellen Energie setzt Zurücklegen eines Weges unter der Wirkung einer Kraft, Änderung der Freien Energie Variation der Koordinate eines Arbeitskoeffizienten voraus. In Verallgemeinerung des mechanischen Gleichgewichtsprinzipes der virtuellen Verrückungen genügt der Thermodynamik, daß die gesamte Änderung der Freien Energie bei einer Kombination von Variationen von Arbeitskoordinaten gleich Null sei. Shephard wendet dies Kriterium auf die Änderung $\delta \sum F_{ik}$ der gesamten Freien Grenzflächenenergie einer Blasen- oder Tropfenfläche f_{23} an ebener Festfläche $f_{13} + f_{12}$ mit einer Variation der drei Flächengrößen f_{ik} an. Bei vorgegebenem Volumen stehen (7, Schluß) Form und Basisgröße der Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche f_{23} in eindeutigem Zusammenhang mit dem Randwinkel. Bei kleinem Volumen kann man als wesentliche Vereinfachung immer mit Kugelsegmenten rechnen. Shephard konnte damit zeigen, daß die Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta \Sigma F_{ik} = \Sigma (\delta F_{ik} / \delta f_{ik}) \delta f_{ik} = \Sigma \gamma_{ik} \delta f_{ik} = 0$$

bei konstanten Tensionen γ_{ik} mit der durch das Volumen („Flüssigkeitslage") gegebenen gegenseitigen Abhängigkeit der drei Variationen δf_{ik} zur Youngschen Randwinkelbeziehung führt.

Nach unmittelbarer Anschauung ist jeder erschütterungsbeständige Winkel an einer klebenden Randlinie in Gleichgewicht, während es nach Shephard nur einen Gleichgewichtswinkel zu geben scheint. Nun ist aber eine Variation der f_{ik} unter Konstanz

des Volumens nicht ohne Verschiebung der Randlinie, wenn diese klebt, also nicht ohne Überwindung der Klebhemmung, d. h. aber nicht ohne die Variation irgendwelcher verborgener innerer Koordinaten möglich. Somit setzt Shephards Beweisführung entweder unausgesprochen, ähnlich der pseudomechanischen Veranschaulichung der Tensionengleichgewichtsbeziehung (*8*) ungehemmte Verschieblichkeit der Randlinie voraus; oder sie begeht den Fehler, für die Variation $\delta \Sigma F_{ik}$ nur die äußeren Koordinaten f_{ik} zu beachten. Insoweit illustriert Shephards Verfahren die Unvollkommenheit jener Auffassung der Freien Grenzflächenenergie F_{ik}, welche sie unter bloßer Bezugnahme auf die Grenzflächengröße f_{ik} als Produkt aus dieser und der Tension ($F_{ik}=\gamma_{ik} \cdot f_{ik}$) zu schreiben und die Tension allein als „Arbeitskoeffizient nach der Flächengröße" und nicht analog dem Druck auch als Spiegel chemisch-molekularer Variabilitäten zu sehen pflegt.

10. Die Duprésche Idee vom „Austausch der Freien Energie in den Grenzflächen"

Als „Arbeitskoeffizient der Freien Volumenenergie nach dem Volumen" vermag der Druck diese unmittelbar in mechanische Arbeit umzuwandeln. Das bekannte Demonstrationsbeispiel der Seifenlamelle in rechteckigem Rahmen, die senkrecht gehalten und durch Parallelverschiebung einer Seite in Richtung der Schwerkraft ausdehnbar ist, hat nicht nur praktisch keine Bedeutung für die Umwandlung Freier Energie in mechanische Arbeit. Es läßt sich (*6*) die Tension damit nicht einmal formal mechanisch „erklären", weil die senkrechte flüssige Begrenzung von Flüssigkeiten nach ihrem Krümmungsgesetz gar keine ebene Fläche sein kann. Doch wird der Begriff der Tension als Arbeitskoeffizient der Freien Flächenenergie nach der Fläche dadurch nicht in Frage gestellt, ebensowenig wie der der Freien Energie durch häufige Unmöglichkeit, sie auch nur gedankenexperimentell vollständig in maximale Arbeit zu verwandeln (*9*b).

Für viele Probleme hat denn auch das rein geometrische Flächenmaß als Arbeitskoordinate eine unmittelbare Bedeutung, so vor allem bei kolloider Vermischung von molekular nicht mischbaren Stoffen. Im Entmischungsbestreben der Verteilung des einen der beiden Stoffe im andern äußert sich Freie Energie. Deren Betrag ist um so größer, je feinteiliger die Vermischung, je größer demnach die Summe der Teilchengrenzflächen mit dem Medium ist. Für die Behandlung solcher Probleme sind neben der spez. Grenz(ober)flächenarbeit eine Anzahl weiterer Begriffe wichtig, durch welche die möglichen Veränderungen Freier Grenzflächenenergien bei Wechsel der molekularen Flächenmischungen erfaßt und auf die Koordinate Flächengröße bezogen werden. Benennung der Größen und Ableitung ihrer Beziehungen waren in der Literatur lange uneinheitlich, zumal es sich vorwiegend um Definitionen, nicht um Zusammenhänge, die unmittelbar bewiesen werden können, handelt. (Eine Zusammenfassung übersichtlicher Begriffsbildungen nach H. J. Osterhof und F. E. Bartell [1930] [I, 1], H. Hohn und E. Lange [1935] [I, 2] s. I, Anhang c). Die älteste Beziehung (Dupré, 1869) befaßt sich mit der „spez. Haftarbeit" (= Ab- bzw. Zunahme Freier Energie, die mit gegenseitigem An- oder Enthaften räumlich sich nicht mischender Stoffe verbunden ist, je Grenzflächeneinheit). Definiert man das Vorzeichen analog wie bei der spez. Grenzflächen(vergrößerungs)arbeit, so ist die spez. Enthaft-(kurz: Haft-)arbeit ζ_{12} wie jene eine stets (I, 30) positive Größe; sie setzt sich als algebraische Summe der spez. Ober- und Grenzflächenarbeiten der beiden flüssigen oder fest und flüssigen Stoffe 1 und 2 zusammen:

$$\zeta_{12}=\gamma_1+\gamma_2-\gamma_{12}$$

Man beachte, daß je nach Betonung a) der makrophysikalischen Gegebenheit und der Meßbarkeit flüssiger Tensionen oder b) der molekularphysikalisch einfacheren Vorstellungen von Oberflächen- und Haftarbeit als Elementargrößen die Duprésche Beziehung a) als Definition der spez. Haftarbeit ζ_{12} aus jenen oder b) der Grenzflächenarbeit γ_{12} aus diesen Größen aufzufassen ist. Diese Auffassung (b) setzt insbesondere voraus, daß unter Oberflächentension der Stoffe 1 und 2 die ihrer Eigendampf- oder Gasbegrenzung in solchem Gas verstanden wird, welches ihre Freie Oberflächenenergie nicht wesentlich beeinflußt (*2*). Die Symbole γ_1 und γ_2 seien dann durch σ_1 und σ_2 ersetzt. Eine Ableitung der Duprés chen Beziehung nach dieser Auffassung (b) erscheint anschaulich, wenn man die Bedeutung von $2\sigma_1$ und $2\sigma_2$ als spez. (auf zwei neu geschaffene Oberflächen bezogene) Zer-

reißarbeit im Eigendampfmedium (I *8*) bedenkt: Spez. Zerteilarbeit $2\gamma_{12}$ des Stoffes 1 im Medium des anderen 2 (I, *9*); Stufen des Zerreißens der Stoffe und des paarweisen Anhaftens ihrer neu geschaffenen Oberflächen (I, *29*):

$$2\gamma_{12}=2\sigma_1+2\sigma_2+\zeta_{(12)}$$

Mit der negativen Enthaftarbeit $-\zeta_{12}$ anstelle der Anhaftarbeit $\zeta_{(12)}$ erhält man die Grenzflächentension γ_{12} als abgeleiteten Begriff:

$$\gamma_{12}=\sigma_1+\sigma_2-\zeta_{12}$$

Diese (b) korrespondierende Auffassung der Haftarbeit als Elementarbegriff weist auf die Möglichkeit hin, die Flächengröße als Arbeitskoordinate für Grenzflächenbildungen durch innere Koordinaten zu ersetzen, neben den molaren Oberflächenarbeiten (*3*) analog molaren Reaktionsarbeiten für räumliche Stoffumsetzungen (*9*a) eine molare Haftarbeit zu definieren.

Wie formal die Definition einer spez. Haftarbeit als Arbeitskoeffizient nach der umgesetzten Fläche ist, wird deutlich, wenn sie wie meist üblich als Kombination aus den Tensionen abgeleitet wird (beim Enthaften zwei Oberflächen 1 und 2 neu geschaffen und eine Grenzfläche 12 gleicher Größe zum Verschwinden gebracht (I, *4*, *27*). Doch erlaubt diese Auffassung (a) der Dupréschen Beziehung ihre einfache Verallgemeinerung auf den Fall, daß Fremdmoleküle des Gasraumes 3 die Tensionen von 1 und 2 merklich beeinflussen oder daß der Stoff 3 wie 2 eine Flüssigkeit ist, so daß die Symbole γ_1 und γ_2 durch γ_{13} und γ_{23} zu ersetzen sind (I, Fußnote 8):

$${}_3\zeta_{12}=\gamma_{13}+\gamma_{23}-\gamma_{12}$$

In diesem Fall bezeichnen wir die mit dem Zusatzindex 3 versehene Größe ${}_3\zeta_{12}$ als spez. Umhaftarbeit des Stoffes 1 (an 3) von 2 (an 3).

11. Verknüpfung von Young'scher und Dupréschen Idee trotz Widerspruchs mit der Beobachtung

Infolge molekularer Vorgänge können Druck und Freie Volumenenergie bei konstantem Volumen, Tension und Freie Grenzflächenenergie bei konstanter Fläche Änderungen erfahren. Daß Nichtberücksichtigung der inneren (molekularen) Koordinaten zum Widerspruch mit der Beobachtung an Randlinien führt, zeigt nicht nur Shephards Versuch (*9*b). Duprés Idee vom Austausch flächenbezogener Arbeitskoeffizienten erweist sich als ebenso unbeholfen, wenn man sie mit der Youngschen verknüpft. Nach dieser sollte (*8*) $\sigma_2\cos\vartheta_2$ bzw. $\gamma_{23}\cos\vartheta_2$ gleich $\sigma_1-\gamma_{12}$ bzw. $\gamma_{13}-\gamma_{12}$ sein, d. h. gleich der „spez. Taucharbeit" („adhesion tension") bzw. „Umtaucharbeit" (I, Anhang c). Wenn $\cos\vartheta_2>1$ ist, sollte sich aus σ_2 bzw. γ_{23} und $\cos\vartheta_2$ gemäß:

$$\zeta_{12}=\sigma_2\cos\vartheta_2+\sigma_2 \text{ bzw. } {}_3\zeta_{12}=\gamma_{23}\cos\vartheta_2+\gamma_{23}$$

die spez. Haft(Umhaft)arbeit messen lassen. Diese Messung wird aber mehrdeutig, wenn man, ohne daß die Tension σ_2 bzw. γ_{23} der Flüssigkeitsfläche sich zu ändern braucht, an derselben (klebenden) Randlinie verschiedene erschütterungsbeständige Winkel ϑ_2 beobachtet. Dieser Widerspruch ist als solcher bisher kaum ausgesprochen worden. Als müsse die spez. Haftarbeit eine eindeutige Größe sein, findet man meist nur die Frage erörtert, welcher Winkel innerhalb des Winkelspielraumes „der" Gleichgewichtswinkel sei. Mechanische Auffassung der Tension im Rahmen thermodynamischer Gleichgewichtslehre ließ moderne „chemisch" orientierte Autoren die Fläche als Arbeitskoordinate so einseitig bevorzugen, daß die Verallgemeinerung gar nicht ausgeschöpft wurde, die thermodynamische Methodik ermöglicht.

Die Grundidee der Youngschen Gleichung ist trotz ihrer mangelhaften Durchführung und Widerspruchs der thermodynamischen Folgerungen aus ihr mit der Beobachtung unangefochten geblieben. Frühere mehr „physikalisch" orientierte Autoren hielten an der Vorstellung eines durch „mechanische Stoffkonstanten" eindeutig bestimmten Randwinkels dogmatisch fest. Gegenteilige Beobachtungen waren wohl als „chemische Dreckeffekte" nicht vermerkenswert. Jedenfalls fanden hysteretische Randlinienlagen (und Winkelspielräume) nur sehr zögernd überhaupt als „Beobachtungstatsache" Anerkennung, und wurden Winkelspielräume an klebender Randlinie von spontanen Randlinienverschiebungen und (Gleichgewichts- oder Grenz-) Winkeländerungen, statische von dynamischen Winkeln, Hysterese- von Nachwirkungserscheinungen lange Zeit nicht klar unterschieden (I, *15* bis *19*). In Hand- und Lehrbüchern sind sie noch kaum erwähnt. P. Volkmann (1900) (I, 48) bestritt zwar den Wert der mechanischen Veranschaulichung der Youngschen Gleichung und erkannte die fehlende Voraussetzung freier

Verschieblichkeit der Randlinie. Bakker (4) stellt einerseits das Gesetz „der Randwinkel ist für die Grenze derselben zwei Flüssigkeiten in Berührung mit einem bestimmten festen Körper eine Konstante" (l. c., S. 66) als (nach Young durch Laplace und Gauß) theoretisch bewiesen und „durch die Beobachtung bestätigt" hin (l. c., S. 11), anderseits stellt er fest, „. . . man kann nicht erwarten, daß es einen bestimmten Randwinkel zwischen einer Flüssigkeit und einem bestimmten Körper gibt" (l. c., S. 69). Vielleicht ist diese Resignation der Grund, daß das Wort „Randwinkel" und das Youngsche „Gesetz" im Sachverzeichnis überhaupt nicht aufgeführt, Randwinkelmeßverfahren und -ergebnisse im Buch nicht besprochen sind, im Unterschied zu Freundlichs Werk (1930) (I, 32), wo jedoch die Hysterese noch unberücksichtigt bleibt trotz wertvoller Originaluntersuchungen seit A. Pockels (1914) (I, 29), (13) und H. L. Sulman (1920) (I, 31). Die bisherige Theorie hatte keinen Platz für sie. Erste Literaturangaben in Buchwerken: W. Petersen (1936) (I, 10a) und N. K. Adam (1938) (I, 11).

III. Teil. Vorbereitung moderner Theorie der Randlinien und der Winkel an ihnen

12. Chemisch-thermodynamische Verallgemeinerung der Youngschen Idee

Der Verf. hat bereits früher (I, *15*) betont, daß die hysteretische Unsicherheit des Randwinkels, sofern dieser nach Young-Dupré meßbarer Ausdruck der spez. Haftarbeit sein soll, geradezu zu erwarten ist, weil sowohl das Anhaften wie Enthaften von spontan ablaufenden molekularen Vorgängen begleitet sind, bei denen insgesamt die Freie Energie abnehmen muß (*9*b), und es die Beteiligung innerer Koordinaten der Freien Energie nicht zuläßt, die spez. Haftarbeit als mechanische Größe aufzufassen (I, *5* bis *7*), und zwar ebensowenig wie die spez. Zerreiß- (bzw. Oberflächen-) und spez. Zerteil- (bzw. Grenzflächen-)arbeit (I, *8* bis *12*) bzw. Ober- und Grenzflächentension. Es wurde (II, *1*) ausgesprochen, daß infolgedessen der Enthaftarbeitsbetrag größer als der Anhaftarbeitsbetrag zu erwarten ist, und eine formale Ergänzung der Duprés chen Idee im Sinne einer Abtrennung irreversibler Freier Energieänderungen von den „reversiblen" (*9*b) angedeutet (I *18* und Fußn. 41). Inzwischen hat auch G. D. Yarnold (7) auf „irreversible Arbeitsanteile" bei Verschiebung der Randlinie hingewiesen und, indem er damit die formal-mechanische Erklärung der Hysterese durch eine „Reibungskraft" interpretierte, einen Schritt zur Überwindung der mechanischen Auffassung des Randwinkelgleichgewichtes vollzogen, welcher nach Ansicht des Verf. auch die klare Abkehr von physikalisch-thermodynamischer Beschränkung der Young-Duprés chen Ideen folgen muß.

Zuvor erforderte die Youngsche Gleichung allein eine solche Interpretation, die sie auch für Hysterese-Randwinkelspielräume gültig und verständlich läßt (II, *1* bis *3*, *33*). Die gefundene Interpretation durch lokale Variabilitäten der Tension setzt natürlich auch die im I. Teil dieser Veröffentlichung (vor allem (*5*, *6*)) ausführlicher als früher begründete Abkehr von der mechanischen „Spannungs"-auffassung der Tension voraus. Sie blieb in (II) auf abstrakte Bemerkungen beschränkt und soll am Beispiel der kleinen Blasen oder Tropfen nach Shephard (s. (*9*b)) hier noch verdeutlicht werden. Man denke an Tropfen gleichen Volumens (Flüssigkeitslage (*7*)) von verschiedenem Basisdurchmesser (Randlinienlage) und Randwinkel, die unter Wahrung des Winkels (a) oder der Basisfläche (b) durch Aussaugen aus größeren entstanden sind (II, Abb. 3). Es ist ohne Kenntnis der Vorgeschichte nicht auszumachen, ob (wie es Shephard nach bisher üblicher Theorie annimmt) der Basisdurchmesser nur Folge des Randwinkels oder dieser nur Folge hysteretischer Randlinienlage ist. Aber zweifellos hat in allen volumengleichen Fällen (a) und (b) die Freie Energie-Summe $\sum F_{ik}$ der beteiligten Flächen mit Erreichen eines erschütterungsbeständigen Winkels einen minimalen Wert bekommen.

Innere Arbeitskoordinaten (Variable) der Freien Energiefunktion F_{ik} neben den Flächengrößen f_{ik} lassen das Minimumprinzip trotz solcher Vielzahl von Minima erfüllt sein. Diese können gleich tief liegen, so daß bei Übergängen die Summe $\sum F_{ik}$ weder zu- noch abnimmt. Die partiellen Änderungen von $\sum F_{ik}$ nach verschiedenen Variablen müßten sich dann in bestimmten Kombinationen kompensieren. Es herrschte indifferentes Gleichgewicht. Es können auch verschieden tiefe durch Energieschwellen getrennte Minima existieren, so daß Übergänge nur mit Hilfe

von außen zugeführter (womöglich rückgewinnbarer) Arbeit möglich sind. Die Gleichgewichte der oberen Minima wären mechanisch metastabile, thermodynamisch „gehemmte" (*9*b). Da die etwaige Zufuhr mechanischer Arbeit bei Betätigung des Randwinkelscharniers kaum kontrollierbar ist, kann nach makroskopischen Beobachtungen allein eine Unterscheidung nicht getroffen werden. Es sind stoffliche Beispiele für beide formalen Befriedigungen des Minimumprinzipes, ja auch für Umwandlungen eines metastabilen in ein labiles (erschütterungsempfindliches) Gleichgewicht zu vermuten (I, *18*ff.).

Die betrachteten Tropfen sind mit denselben Stoffen 1, 2, 3 aus größeren herstellbar, wenn deren verschieden große Randlinienkreise 1/23 kleben. Einer Vielfalt von Flächengrößen f_{ik} steht die Einheitlichkeit der Stoffkombinationen ik gegenüber. Wenn man deren Tensionen γ_{ik} gemäß Shephards Rechnung für die verschiedenen Trios der f_{ik} verantwortlich machen will, erfordert dieser Versuch einer quantitativen Durchführung der Youngschen Idee zunächst die unwahrscheinliche Annahme, allen möglichen Größentrios der f_{ik} entsprächen ebenso viele der γ_{ik} in den Grenzflächen selbst. Jedoch kann durch die Annahme lokaler Verschiedenheiten der γ_{ik} an der Randlinie der qualitative Grundgedanke Youngs beibehalten werden. Eine Skala örtlicher γ_{ik}-Werte an derselben Randlinie ließe nicht nur die Vielfalt von f_{ik}-Trios mit Tropfen und Blasen desselben Stoffpaares auf derselben Haftfläche, sondern auch die Werteskalen von Randwinkelspielräumen verstehen, welche an klebender Randlinie bei relativen Flüssigkeitsbewegungen oft auch von beliebig kleinen Größenänderungen allein der Fläche f_{23} begleitet sind (II, Abb. 1 und 2).

An der Randlinie hat man sich die Variabilitäten Freier Grenzflächenenergie $\sum F_{ik}$ durch innere Koordinaten verstärkt vorzustellen. Ihnen entsprechen dort Variabilitäten der lokalen Tensionswerte, ähnlich wie die mittlere Tension einer Fläche mit deren Freier Energie infolge adsorptiven Lösens und Bindens von Grenzmolekülen variabel ist. Die Anwendbarkeit der Youngschen Beziehung auf die cos aller stabilen Winkel ϑ_2 und hypothetische örtliche Variationen der γ_{ik} ist theoretisch weder bewiesen noch abweisbar, da diese Beziehung selbst ja direkt nicht bewiesen ist. Dennoch glaubt der Verf. sie als Arbeitshypothese sogar für hysteretische Winkel verallgemeinern zu dürfen. Denn die Übereinstimmung der spez. Haftarbeitsbestimmung von Wasser an flüssigen Paraffinen und Fettsäuren aus Tensionsmessungen (Dupré) und an festen Flächen mit Paraffinkettenenden bzw. COOH-Gruppen aus Randwinkelmessungen (Young-Dupré) läßt sie wenigstens indirekt experimentell bewiesen erscheinen (I, *25*). Die Hypothese, daß die Tension flüssiger Stoff-Flächen Inhomogenität aufweisen kann, eröffnet noch die Möglichkeit „interner Stabilitätsunterschiede", innerhalb des Winkelspielraumes durch internen Ausgleich solcher Inhomogenitäten, ohne daß davon die Freie Energie-Summe $\sum F_{ik}$ auf die das Minimumprinzip anzuwenden ist, betroffen sein muß (II, *33*).

Für eine molekulare Randwinkeltheorie unter Einbeziehung der Hysterese wären vor allem verschiedene Stufen der Bindungsfestigkeiten der Adsorption einzelner molekularer Bausteine (*3*) als Anlaß zu Variabilitäten „molarer Haftarbeiten" (*10*) in Betracht zu ziehen (*13*). Der Verf. wies bereits früher in diesem Zusammenhang auf das Einzelbaustein-Abtrennungs-Verfahren der molekularen Kristallphysik hin (I und II). Ohne Berücksichtigung der Hysterese hat R. Haul inzwischen nach diesem Verfahren theoretische Ansätze auf der Herbsttagung 1948 der Deutschen Bunsengesellschaft vorgetragen. Anderseits ist eine Variabilität mittlerer spez. Umhaftarbeiten $_1\zeta_{ik}$ (*10*) und Grenzflächenarbeiten γ_{ik} auch durch variable partielle Flächenbedeckungen bei simultaner Adsorption verschiedener Molekelarten zu erwarten; d. h. ohne daß deren Adsorptionsfestigkeit variabel sein müßte, wäre ihre (prozentuale) Adsorptionsmenge variabel.

Durch Annahme einer schachbrettähnlichen Mischadsorption mit Flecken kolloider Größenordnung läßt sich wohl auch in mikroskopisch kleinen Bereichen unmittelbar an der Randlinie eine derart bedingte lokale Variabilität „lokaler mittlerer" Werte γ_{ik} vorstellen und zur Erklärung der Hysterese heranziehen. Dies geschieht in Überlegungen von G. D. Yarnold und B. J. Mason [Proc. Physic. Soc. **62**, 121 (1949)], welche im Anschluß an Vorarbeiten von Doß und Rao (s. u. *13*) neuerdings veröffentlicht wurden. Sie operieren mit „Durchschnittswerten" der Tensionen γ_{13} und γ_{12} „in der Nähe der Randlinie" und nehmen die zu fordernden Variabilitäten der spez. Freien Grenzflächen-

energien γ_{13} und γ_{12} in der Youngschen Gl. $\cos\vartheta_2 = (\gamma_{13}-\gamma_{12})/\gamma_{23}$ an als Folge variabler partialer Bedeckungen der Haftfläche 1 (s = solid) teils mit Fremdgas (a = air), teils mit Eigendampf der benetzenden Flüssigkeit (v = vapour), teils mit flüssigem Film (kondensiertem Eigendampf, l = liquid) neben der Flüssigkeit selbst. Ob die Annahme, daß die Flecken, sei es von Luft oder von flüssigem Film in der Festkörper/Dampf-Grenzfläche 13, sei es von Luft in der Festkörper/Flüssigkeits-Grenzfläche 12 Orte erhöhter Tension sein sollen, indem in ihnen formal die Summe der Tensionen zweier, in wenigen Molekülagen Abstand voneinander befindlicher Grenzflächen

$$(\gamma_{sa}+\gamma_{av} \text{ bzw. } \gamma_{sl}+\gamma_{lv} \text{ bzw. } \gamma_{sa}+\gamma_{al})$$

als Tension im Flecken angesetzt wird, nicht durch andere Deutung der variablen Durchschnittswerte ersetzbar ist, kann hier nicht untersucht werden: Es erscheint wünschenswert, zumal die ungewöhnliche Tension γ_{av} einer Luft/Dampf-Grenzfläche in den Ansatz von Young und Mason eingeht, welcher z. B. für die Grenzfläche 13 bei Vordrücktendenz der Flüssigkeit 2 vollständig lautet:

$$\gamma_{12}=\alpha_{a_{v3}}(\gamma_{sa}+\gamma_{av})+\alpha_{l_{v3}}(\gamma_{sl}+\gamma_{lv}) + (1-\alpha_{a_{v3}}-\alpha_{l_{v3}})\gamma_{sv};$$

hierbei bedeuten $\alpha_{a_{v3}}$ = variabler Bruchteil der mit Luft(air) bedeckten Festfläche, $\alpha_{l_{v3}}$ = variabler Bruchteil der mit flüssigem Film(liquid) bedeckten Festfläche auf der Dampfraumseite (3) der (V=) vorgedrückten Randlinie, ihnen entsprechen $\alpha_{a_{R3}}$ und $\alpha_{l_{aR3}}$ bei (R=) Rückzugtendenz der Flüssigkeit sowie $\alpha_{a_{v2}}$ und $\alpha_{a_{R2}}$ = variabler Bruchteil der mit Luft bedeckten Festfläche auf der Flüssigkeitsseite (2) der vorgedrückten bzw. der rückgezogenen Randlinie. Eine fleckenhafte bzw. Schachbrett-Adsorption mit Fleckenhalbmessern R bis hinauf zur Größenordnung von 1μ ist im übrigen auch an partial mit Fremdmetall bedeckten licht- oder glüh-elektrischen Metallkathoden im Hochvakuum bekannt, wo sie zur Erklärung experimentell ermittelbarer lokaler elektrischer Felder bis zu Abständen der Größenordnung R von der Oberfläche herangezogen wurden (I. A. Becker-Linford [1935]) und elektronenmikroskopisch zu beobachten sind (näheres vergleiche z. B. R. Suhrmann und J. L. Eichborn [Z. Physik 107 (1937)].

13. Einige allgemeine Gesichtspunkte für eine molekulare Randwinkeltheorie aus experimentellen Ergebnissen*)

Der Vorstellung über ein mechanisches „Kräftegleichgewicht" folgend, haben frühere Beobachter das hysteretische Kleben der Randlinie formal durch das Hinzutreten einer „Reibungskraft" beschrieben, welche der jeweiligen Bewegungstendenz entgegenwirke. Durch die Verknüpfung mit dem physikalisch-thermodynamischen Glauben an eine eindeutige spez. Haftarbeit blieb der mechanische Glaube an einen „eigentlichen" Gleichgewichtswinkel befestigt. Unsere zwar auch formale Übertragung der Youngschen Idee auf ein chemisch-thermodynamisches vieldeutig gehemmtes Gleichgewicht örtlich variabler Tensionen steckt einen Rahmen für eine zukünftige molekulare Theorie ab, der neben kritischen neueren Randwinkelstudien u. a. auch Untersuchungen über das Haften dünner Flüssigkeitsschichten auf ihrer Unterlage als experimentelle Grundlagen dienen können. An dieser Stelle seien hierzu nur einige allgemeine Gesichtspunkte besprochen.

Als Ursache der Randlinienhysterese hat man mikrophysikalische Oberflächenrauhigkeiten diskutiert und experimentell zu belegen versucht, wobei man an die Erscheinung (s. (7)) anknüpfte, daß scharfe Haftkanten von Flüssigkeitsrandlinien schwer überschritten werden. R. N. Wenzel (14) hat die Youngsche Gleichung durch einen Rauhigkeitszahlenfaktor vor der Tensionendifferenz $(\sigma_1-\gamma_{12})$ modifiziert, der ähnlich einer Theorie von K. S. G. Doß und B. S. Rao (s. u.) Randwinkel unter 90° verkleinern, solche über 90° vergrößern soll. Doch wird das eigentliche Problem durch solche Erörterungen ähnlich verdeckt, wie wenn man in mechanischer Art die Reibung zwischen festen Körpern durch deren Oberflächenrauhigkeit „erklären" will. Die Frage nach der „Ursache der Reibung" wird hiermit nur von glatten makrophysikalischen Flächen auf die Flanken der mikrophysikalischen Berge und Täler verschoben. Es bleibt ein Problem der Kraft-

*) Anführung neuerer Literatur in diesem Abschnitt erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Erst kürzlich wurde der Verf. auf die Vorträge der Tagung der Faraday Soc. über das Thema „penetration of liprids into solids" aufmerksam, die zusammen mit sehr ausführlichen allgemeinen Diskussion [Trans. Farad. Soc. (1948)] hier nicht mehr berücksichtigt werden konnten.

übertragung zwischen Grenzflächenmolekülen, wie es beim Haften von Flüssigkeiten aneinander oder an Festflächen vorliegt. Infolge vermittelnder Flüssigkeitsschichten ist auch „Reibung zwischen festen Körpern" häufig nur eine komplexere Erscheinung dieses Haftens. Dabei spielen eine besondere Rolle die Adsorption „grenzflächenaktiver" Bestandteile aus Flüssigkeiten an der Festfläche und etwaiges „nicht-newtonisches Fließen" in dünnsten Schichten, d. i. Fließen, das nicht den Kontinuumsgesetzen der inneren Flüssigkeitsreibung gehorcht und Übergänge zur Formfestigkeit fester Körper zeigt. Gewisse Zusammenhänge zwischen dem Gleiten fester Körper und dem Fließen flüssiger über ihre Unterlage scheinen in der Tat aus einfachen Beobachtungen auf schiefen Ebenen nahegelegt. In beiden Fällen offenbaren sich z. B. mikrophysikalische Verschiedenheiten der Unterlagefläche darin, daß je nach deren Neigungswinkel herabgleitende oder -fließende Körper beim Passieren bestimmter Stellen verlangsamt oder ganz abgebremst werden. Bei diesem Vergleich ist jedoch der Unterschied des Abrollens eines Tropfens unter fortwährender Erneuerung der Randlinienmoleküle von dem Abrutschen eines starren Körperchens zu beachten. Dieses erscheint als der komplexere Vorgang. Für jenen ist das Wechselspiel an der Randlinie ausschlaggebend, da man sich die Bindung der jeweils in der gemeinsamen Grenzfläche befindlichen Moleküle als von der Relativbewegung zwischen Flüssigkeit und Unterlage ungestört vorstellen darf. (Siehe G. D. Yarnolds [II, 3d] und [15] Untersuchungen über die Fließbewegung eines Hg-Fadens im Kapillarrohr, welche hierfür wie auch für Messung der Benetzungshysterese aufschlußreich sind.)

An der Randlinie ist in der Regel der Einfluß der Gasatmosphäre nicht zu vernachlässigen. Auf die Störungen auf flüssiger Unterlage wurde schon früher hingewiesen (*8*); an festen blieb ihre Möglichkeit lange zu wenig beachtet, wohl da experimentelle Daten über die Tension von Festflächen im allgemeinen fehlen. Um so bemerkenswerter ist an der (als bisher methodisch zuverlässigste anerkannten) experimentellen Ermittlung für Glimmer (Obreimow [1930] [I, 15a]), daß dessen Luftgrenzflächentension weniger als $^1/_{10}$ der Tension im Vakuum betragen soll. (Versuche über Adhäsion von Glimmerspaltflächen teilten neuerdings Benedicks und Sederholm [16] mit.) Versuche von A. Pockels (13), de Witt (1935) (I, 44), F. E. Bartell und P. H. Cardwell (1942) (I, 39) haben einen Einfluß der Luft auf die Randwinkelausbildung nachgewiesen. Möglicherweise werden im reinen Eigendampf alle Randwinkel, mindestens alle Rückzugswinkel gleich Null, sofern nicht Winkel gegen Filme aus dem gleichen Stoff (s. u.) auftreten. Hierfür sprechen z. B. die Beobachtungen von G. Haase (17) über die Benetzung des Glases durch Quecksilber im (hiernach benannten!) „Klebvakuum", Beobachtungen des Verf. mit Wasser auf Quecksilber im Wasserdampfvakuum (II, *23*) und über die Benetzung von Glasbruchflächen, die unter Quecksilber frisch erzeugt wurden, durch Quecksilber, sowie die von K. Schultze und P. Ehrenberg und P. Siedler (18) vertretene Ansicht, daß alle, auch sogenannte „hydrophobe" Mineralien an unter Wasser frisch erzeugten Flächen von Wasser gut benetzt werden. N. V. Karpen (19) hat gegen eine bereits von W. Ramsay und J. Shields (1893) geäußerte Vermutung dieser Art experimentelle Einwände vorgebracht, welche wegen etwaiger Eigendampffilm-Randwinkel nachgeprüft werden sollten. Über derartige Randwinkel von Tropfen auf flüssiger Unterlage existiert wiederum schon längere Zeit eine reichhaltige Literatur (N. K. Adam [I, 11]). Dagegen wurde die etwaige Mitwirkung kondensierter Filme, welche sich neben der kompakten Flüssigkeit viele Molekülschichten dick unter Umständen stabil halten können, für das Randwinkelgleichgewicht auch auf fester Haftfläche erst neuerdings diskutiert (W. D. Bangham und Mitarbeiter [20], K. S. G. Doß und P. H. Rao [21], G. Haase [17]); zur Frage solcher Filmbildung in der Nähe des Sättigungsdampfdruckes vgl. Itterbeck (22), N. Tschapek (I, 9), ferner Boyd und Livingstone (23) über den Zusammenhang der Tensionsdifferenz (Festkörper/Dampf - Fest/Flüssig) mit Adsorptionsmeßdaten; die noch wenig bekannten Filme auf Festflächen spielen auch technisch eine erst wenig durchforschte Rolle z. B. beim „Ansprengen" von Metall- oder Glas-Oberflächen aneinander, Kaube (24) und bei elektrischen Kontakten, J. J. Went (25); eine quantitative Bestimmung der Wasserfilme auf Gläsern gelang neuerdings Veith (26); theoretische Überlegungen nach der Methode der Baustein-Ablösungsenergien I. N. Stranski (1).

Für die Hemmungen der Randlinienbewegung sei vergleichsweise auch auf die Verzögerungen im Zusammenwachsen sich berührender Tropfen (gleicher oder mischbarer Flüssigkeit) oder Blasen hingewiesen, die häufig entgegen dem Minimumprinzip für die Freie Grenzflächenenergie zu beobachten sind. Sie werden teils auf Gasadsorption, teils auf spezielle Molekülorientierung an der Gas/Flüssigkeits-grenze zurückgeführt (T. H. Hazlehurst und H. A. Neville, W. Riedel vgl. „Report" von R. C. Brown [27], C. Benedicks und P. S. Sederholm [16]). Sicher komplizieren verschiedene Energiestufen der Adsorption, deren Möglichkeiten sich zwischen der einfachen Gasmolekülkonzentrierung über atomar dissoziierte, ionisierte und polare bis zur Ionenaustausch-Adsorption über viele Festigkeitsgrade zwischenmolekularer Bindungen erstrecken, die Tensionengleichgewichtseinstellung. Dafür spricht ganz allgemein, daß Randlinien von zwei Flüssigkeiten auf derselben Haftfläche die Hysterese oft besonders ausgeprägt zeigen (Literatur I, Fußn. 33). Erste systematische Versuche an solchen sind die von Bartell und Cardwell (28) an Wasserrandlinien organischer Flüssigkeiten und Luftrandlinien von mit diesen gesättigten wäßrigen Lösungen auf „reproduzierbaren" Unterlagen, wobei sich bereits gewisse übersichtliche Zusammenhänge zwischen Adsorption und Benetzungshysterese erkennen ließen. Nach der gleichen Methode mit liegenden Tropfen und nach der Verdrängungsdruckmethode in Pulver übereinstimmende Messungen der hysteretischen konkurrierenden Benetzung von Silikatgestein durch verschiedene Petroleumarten und Wasser teilten Benner, Dodd und Bartell (28) mit. Als Ursache der Hysterese, die bei der Verdrängungsdruckmethode nur nach gewissen Vorkehrungen zu beobachten ist (l. c., S. 5), vermuten sie „oberflächenaktives Material des Petroleums", wogegen Bartell und Benner (28) nach dieser Methode allein bestimmte Meßdaten der „spez. Umtaucharbeit" (*11*) von organischen Zweistoff-Flüssigkeiten gegen Wasser auf Silikat und mit ihrer Verwendung berechnete spez. Taucharbeiten (Adhäsionstensionen) und Adsorptionsdaten dieser Gemische in Abhängigkeit der Konzentration ihres grenzflächenaktiven Bestandteiles noch angaben, ohne etwaige Hystereseerscheinungen zu erwähnen.

Verhältnismäßig einfach sind die Fälle, wo sich durch Oberflächenreaktionen fest haftende Adsorptionsschichten aus flüssiger Lösung bilden, welche den von ihr bedeckten Festkörpern ganz veränderte Benetzbarkeit verleihen. Durch die Bedeutung dieses Vorganges für die „Hydrophobierung" von Mineralien in der „Schwimmaufbereitung" ist die Untersuchung von Randwinkeln besonders gefördert worden (Lit. I, Fußn. 19 und 46). Die Wirksamkeit der für den umgekehrten Vorgang wichtigen Lösungen von „Netzmittel"-Molekülen ist weniger durchsichtig. Sie vermindern teils die Oberflächentension der Flüssigkeit, teils vermehren sie deren spez. Haftarbeit bzw. vermindern sie die Grenzflächentension mit der zu benetzenden Fläche (N. K. Adam (29), Wetting a. Detergency Sympos. (30), W. Kling, E. Lang und I. Haußner (31)). Spezielle Fragen wirft die Entdeckung auf, daß Wasserhaftspuren auf Metallen mit Benetzungshysterese gekoppelt sind (v. Eichborn, II).

Die für Umsetzungen freier Grenzflächenenergie möglichen Begriffsdefinitionen erfordern hier übrigens eine klarere Entscheidung über die Elementargröße in der Dupréschen Beziehung (*10*). Es ist die Frage, ob dies neben den Oberflächentensionen für die von Unterlage 1 und Lösungsmittel 2 bzw. Lösung 2' gebildete Grenzfläche die spez. Haftarbeit ζ_{12} bzw. ζ_{12}, oder die Tension γ_{12} bzw. γ_{12}, sei. Je nachdem ist in der einen oder anderen Form der Begriff der „Grenzflächenaktivität" von Zusatzmolekülen in einem Lösungsmittel strenger abzugrenzen. Denn „Oberflächenaktivität" solcher Moleküle, d. i. ihre zur Verringerung $\delta\sigma_2$ der Oberflächentension σ_2 auf $\sigma_2, <\sigma_2$ führende selektive Adsorption an der Lösungsoberfläche allein bedingt schon, wenn die Dupréschen Gleichungen:

$$\zeta_{12}+\gamma_{12}=\sigma_1+\sigma_2 \text{ und } \zeta_{12'}+\gamma_{12'}=\sigma_1+\sigma_2,$$

gelten sollen, eine Änderung mindestens einer jener Größen, auch wenn die andere von $\delta\sigma_2$ unabhängig ist. Bezeichnen $\delta\zeta_{12}$ und $\delta\gamma_{12}$ die mit gleichem Vorzeichen wie $\delta\sigma_2$ definierten Änderungsgrößen von spez. Haft- und Grenzflächenarbeit, so folgt aus der Subtraktion der Dupréschen Gleichungen:

$$\delta\zeta_{12}+\delta\gamma_{12}=\delta\sigma_2$$

Wäre z. B. ζ_{12} Elementargröße, so vermöchte nur deren Änderung $\delta\zeta_{12}$ ein direktes Maß für „Grenzflächenaktivität", d. h. selektive Adsorption der Zusatzmoleküle auch

an der Unterlagegrenzfläche 12' der Lösung abzugeben. Auch bei Fehlen von Adsorption an der Grenzfläche ($\delta\zeta_{12}=0$) erschienen nämlich ihre Tension im gleichen Betrag wie die Oberflächentension verringert ($\delta\gamma_{12}=\delta\sigma_2$). An flüssigen Unterlagen, wo γ_{12} und $\delta\gamma_{12}$ direkt meßbar, könnte der Vergleich der Tensionen γ_{12}, verschiedener Zusätze und Konzentrationen der Lösung 2' (gar nicht vorhandene) Unterschiede der Grenzflächenadsorption vortäuschen, welche tatsächlich nur in der Oberflächenadsorption vorliegen. Entsprechendes gälte, wenn γ_{12}, Elementargröße wäre, an festen Unterlagen, wo Messungen der spez. Haftarbeit ζ_{12}, nach Young-Dupré direkt möglich sein sollen.

Systematische experimentelle Untersuchungen dürften die Schwierigkeit aufklären helfen, die sich der molekularen Vorstellung in diesem in der Literatur bisher nicht erörterten direkten Einfluß selektiver Oberflächenadsorption auf die Kenngröße γ_{12}, bzw. ζ_{12}, der Unterlagegrenzfläche entgegenstellen. Andrerseits legt auch sie es nahe, von der formalen makrophysikalisch-thermodynamischen Behandlung der Grenzflächenmischungen und -Reaktionen freizukommen. Vielleicht eröffnet hierzu die für Kristalloberflächenbildung so erfolgreiche Thermodynamik der Einzelbaustein-Ablösungsenergien (*3*) einen Weg, wobei man etwa mit einer Deutung der einfachsten Randwinkelerscheinungen zu beginnen hätte, d. i. derjenigen der unvollständigen Benetzung einer Kristallfläche mit ihrer eigenen Schmelze [Beobachtungen darüber L. Kowarski (1933), s. Volmer (1), neuerdings König (32); neuere Betrachtungen ferner I. N. Stranski (1942) (I, 45a); sowie über die Tension der Grenze Kristall/Eigenschmelze im Zusammenhang mit einer Meßmethode der Oberflächentension fester Körper am Schmelzpunkt Kubelka und Prokscha (33), wegen der Voraussetzung vollständiger Benetzung hierfür H. v. Wartenberg (34)].

Zusammenfassung

(Einleitung, Grundlagen)

Frühere Ansätze zu einer Revision der Kapillaritätstheorie werden präzisiert. Den der Entwicklung physikalisch-chemischer Methoden entsprechenden, historischen Ursachen der Verwirrung in den überlieferten Vorstellungen wird nachgegangen. Das „Ungleichgewicht" zwischen Grenz- und Binnenmolekülen, dem eine Freie Energie und Oberflächenarbeit ihre Existenz verdanken, wird dem Gleichgewicht zwischen Dampf- und Binnenmolekülen, in dem eine Verdampfungsarbeit im thermodynamischen Sinne nicht existiert, gegenübergestellt. Zur methodischen Klärung wird die Beziehung zu verwirrenderweise auch „-arbeiten" genannten Einzelmolekül-Ablösungsenergien dargelegt.

(I. Teil)

Nach einer Erörterung des Krümmungsgesetzes der eindeutigen Ausformung jeder flüssigen Grenzfläche bei gegebener Randbedingung wird gezeigt, wie es dazu dient, die spez. Grenzflächenarbeit zu messen, und daß Meßmethoden, welche scheinbar ihre Auffassung als mechanische Spannkraft/Länge stützen, nur unter speziellen Verhältnissen dazu Anlaß geben. Ein allgemeiner Grund, aus dem Krümmungsgesetz wird dafür angegeben. „Tension" an Stelle „Spannung" (englisch „tension" im Gegensatz zu „stress", „strain") wird als Bezeichnung vorgeschlagen. Die Auswirkung hysteretischen Klebens der Randlinie als Randbedingung wird erläutert, die bisherige Theorie der Flüssigkeitsformen damit erweitert.

(II. Teil)

Anwendung kontinuumsmechanischer und physikalisch-thermodynamischer Methodik auf die Randwinkelerscheinung werden der Benetzungshysterese nicht gerecht. In Präzisierung früherer Kritik wird die Variabilität Freier Grenzflächenenergie auch nach „inneren" (chemischen) Koordinaten betont (bisher nur die „äußere" Koordinate Flächengröße beachtet). Nach einer Darlegung der vielfältigen Bedeutung des Druckes als Zustandsvariable chemischer Thermodynamik werden Entsprechungen und Verschiedenheiten zu ihm erörtert, die an der Tension als Zustandsvariable zu bemerken sind.

(III. Teil)

Die Revision des Tensionsbegriffes läßt es zu, sich sowohl für feste wie flüssige Grenzflächen lokale Variabilitäten und Variationen der Tension an der Randlinie vorzustellen. An einem konkreten Beispiel zur Ableitung der Randwinkel-Tensionen-Beziehung mit Hilfe des Minimumprinzips der Freien Energie wird die Interpretation dieser Beziehung für lokal variable Tensionen erläutert. Für eine Theorie im Rahmen der vor-

geschlagenen chemisch-thermodynamischen Erweiterung wird ausgewählte neuere Grenzflächenliteratur besprochen. Für das Verhalten von Lösungen mit an Luft oberflächenaktiven Bestandteilen an Haftflächen wird auf bisher nicht beachtete unterschiedliche Konsequenzen hingewiesen, die sich ergeben, je nachdem ob spez. Haftarbeit oder Grenzflächenarbeit der Grenze Lösung/benetzte Haftfläche „Elementargröße" (neben den spez. Oberflächenarbeiten der Grenzen Lösung/Luft und Haftfläche/Luft) ist.

Literatur

Ziffern hinter Verfassernamen im Text ohne Vorsatz beziehen sich auf dieses Verzeichnis, mit Vorsatz I oder II auf die Literaturverzeichnisse in (I) Kolloid-Z. **107**, 107 (1944) und (II) Kolloid-Z. **109**, 62 (1944). Das folgende Verzeichnis ist alphabetisch geordnet. Die beigesetzten Ziffern geben die Reihenfolge der Erwähnung im Text an.

(29) N. K. Adam, J. Soc. Dyers a. Colourists **53**, 121 (1937), s. a. (I, 11).

(9) Andreas, Edgerton, Hauser, Holt, Tucker, Veröffentlichungen seit 1936, zuletzt Andreas, Hauser, Tucker, J. Physic. Chem. **42**, 10001 (1938).

(20) D. H. Bangham u. Mitarbeiter, zuletzt D. H. Bangham u. Z. Saweris, Trans. Farad. Soc. **34**, 554 (1938) s. a. R. C. Brown (27).

(4) G. Bakker, Kapillarität u. Oberflächenspannung, Hdb. d. Exp. Physik, Bd. 6 (Leipzig 1928).

(28) F. E. Bartell u. P. H. Cardwell, J. Amer. Chem. Soc. 64, 1530, 1641 (1942); F. E. Bartell u. F. C. Benner, J. Physic. Chem. **46**, 847 (1942); F. C. Benner, C. G. Dodd, F. E. Bartell, Paper f. Meeting of Amer. Petrol. Inst. (Chicago 1942).

(16) C. Benedicks u. P. Sederholm, Ark. Mat. Astron. Fysik. (A) **30**, 1 (1943).

(8) N. Bohr u. I. A. Wheeler, Physik. Review. **57**, 546 (1940).

(23) G. E. Boyd u. H. K. Livingstone, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2383 (1942).

(27) R. C. Brown, Reports on Progr. i. Physics **5** (1938).

(21) K. S. G. Doss u. B. S. Rao, Proc. Indian Acad. Sci. Bangalore (A) **7**, 113 (1938), s. a. R. C. Brown (27).

(5) A. Ferguson, Phil. Mag. **26**, 925 (1913); **28**, 149 (1914).

(1) R. Fricke, Z. Elektrochem. **52**, 72 (1948); R. Fricke u. C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **52**, 284 (1942).

(11) W. Fritz, Phys. Z. (1935).

(17) G. Haase, Z. techn. Physik, **24**, 27, 53 (1943).

(27) T. H. Hazlehurst u. H. A. Neville, J. Phys. Chem. **41**, 1205 (1937).

(10) H. Hermann, Phys. Zs. **45**, 268 (1945).

(22) I. v. Itterbeck, Z. physik. Chem. **48**, 131 (1941), vgl. hierzu A. Eucken, Grundr. d. physik. Chem. (Leipzig 1942), S. 268.

(19) N. V. Karpen, Bull. Acad. Roum. **24**, 579 (1942).

(24) E. Kaube, Diss. Techn. Hochsch. Dresden (1930).

(31) W. Kling, E. Lang, I. Haußner, Melliands Textilber. **25**, 198 (1944).

(32) H. König, Naturwiss. **34**, 108 (1947).

(33) P. Kubelka u. R. Prokscha, Kolloid-Z. **109**, 79 (1944).

(6) V. v. Lang, S.-B. Wien. Akad. Math. Naturw. Kl. **86** (2. Abt.), (1882).

(12) G. Mac Dougall u. C. Ockrent, Proc. Roy. Soc. London (A) **180**, 151 (1942).

(8) L. Meitner u. O. R. Frisch, Nature **143**, 239 (1939).

(13) A. Pockels, Kolloid-Z. **62**, 1 (1933).

(3) L. Prandtl, Ann. Physik (6) **1**, 59 (1947).

(27) W. Riedel, Kolloid-Z. **83**, 31 (1938).

(18) K. Schultze u. P. Ehrenberg, Kolloid-Z. **15**, 183 (1914); **35**, 76 (1924).

(18) P. Siedler, Die Chemie, **56**, 317 (1943).

(1) I. N. Stranski, Z. anorg. Chem. **252**, 241 (1944).

(2) A. Th. v. Urk, Physica **4**, 1025 (1937).

(26) Veith, Z. physik. Chem. **193**, 378 (1944).

(30) Wetting a. Detergency, Sympos. Int. Soc. Leather Trades'Chemists, Harvey (London 1937).

(1) M. Volmer, Kinetik d. Phasenbildung (Dresden u. Leipzig 1939).

(34) H. v. Wartenberg, Z. Elektrochem. **45**, 497 (1939).

(25) J. J. Went, Physica **8**, 233 (1941).

(14) R. N. Wenzel, Ind. Engng. Chem. **28**, 988 (1936).

(7) G. D. Yarnold, Proc. Physic. Soc. **58**, 120 (1946); (15) dto. **52**, 191 (1940).

Patent-Teil[1])

Die derzeitigen Möglichkeiten für einen gewerblichen Rechtsschutz in Deutschland und für Deutsche im Ausland

Von Jos. Reitstötter (Berlin) (Eingegangen am 10. Januar 1949)

Das Gesetz über die Errichtung von Annahmestellen für Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenanmeldungen vom 5. 7. 1948 für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet der US- und der Britischen Besatzungszone[1]), die Eröffnung von Annahmestellen in Berlin[2]) und Darmstadt[3]), die Anordnung über die Errichtung einer Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichen-Anmeldestelle im Büro für Erfindungswesen der Deutschen Wirtschaftskommission für die Sowjetische Besatzungszone vom 15. 9. 1948 ebenfalls in Berlin[3a]) die JEIA-Anweisung Nr. 24 vom 20. 9. 1948 betreffend das Verfahren für die Anmeldung von Patenten, Warenzeichen, Mustern und Urheberrechten durch die Bewohner des Vereinigten Wirtschaftsgebietes und der Westsektoren von Berlin im Auslande[4]), sowie endlich die Vornahme gewisser beschränkter Verwaltungsmaßnahmen des Magistrats von Groß-Berlin, Abteilung für Rechtswesen, Patentamt, in Sachen beim ehemaligen Reichspatentamt hinterlegter bzw. erteilter oder eingetragener bzw. angemeldeter Patente, Warenzeichen und Gebrauchsmuster, haben den gewerblichen Rechtsschutz in einem bescheidenen Umfange wieder in Gang gebracht.

Hinzu kommt, daß nach dem vom Frankfurter Wirtschaftsrat dem entsprechend der ihm mit der Proklamation 7 der US-Militärregierung bzw. der Verordnung 126 (vom 9. 2. 1948) der Britischen Militärregierung im Art. III das Recht erteilt worden war[5]), für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet Gesetze betreffend Patente, Urheberrecht und Handelsmarken zu erlassen, die den mit ihm nicht in Einklang stehenden deutschen Recht vorgehen[5]) — am 17. 12. 1948 verabschiedeten Gesetz ein Patentamt für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet in München errichtet werden soll.

Der Verwaltungsrat für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet der US- und britischen Besatzungszone hat am 22. 4. 49 dem Wirtschaftsrat den Entwurf eines ersten Gesetzes zur Änderung und Überleitung von Vorschriften auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtschutzes (erstes Überleitungsgesetz) (Drucksachen 1949 No. 1134 ausgegeben am 27. 4. 1949) zur Beschlußfassung zugeleitet. Nach diesem Entwurf werden die geltenden Vorschriften des Patentgesetzes vom 5. 5. 36 (RGBl. II, S. 117) in der Fassung des Gesetzes vom 9. 4. 38 (RGBl. II, S. 129) und der Verordnung vom 23. 10. 41 (RGBl. II, S. 372), des Gebrauchsmustergesetzes vom 5. 5. 36 (RGBl. II, S. 130) und des Warenzeichengesetzes vom 5. 5. 36 (RGBl. II, S. 134) an die gegenwärtigen Verhältnisse angepaßt. Da diese Gesetze in ihren Vorarbeiten auf die Zeit vor 1933 zurückgehen, waren im Grunde genommen nur geringfügige Änderungen notwendig.

I. Altschutzrechte und Altschutzanmeldungen

Die vor dem 8. 5. 1945 beim früheren Reichspatentamt erteilten, bzw. eingetragenen oder angemeldeten Schutzrechte können mit Ablauf des 30. 6. 1950 im Vereinigten Wirtschaftsgebiet der US- und britischen Besatzungszone nicht mehr geltend gemacht werden, wenn nicht bis zu diesem Tage die Aufrechterhaltung der Altschutzrechte beim neu zu schaffenden Patentamt der US- und britischen Besatzungszone beantragt worden ist. Für Altpatente werden die vor dem 1. 7. 1948 fällig gewordenen Jahresgebühren nicht erhoben, für aufrechterhaltene Patente sind die nach dem 30. 6. 1948 fällig gewordenen und fällig werdenden Gebühren in der Höhe von zwei Dritteln der im Gesetz über die patentamtlichen Gebühren vom 5. 5. 1936 (RGBl. II, S. 142) enthaltenen Gebührensätze zu entrichten. Sogenannte kriegsverlängerte Patente (Verordnung vom 10. 1. 1942 RGBl. II, S. 81) erlöschen mit Ablauf des 31. 12. 1949.

Für aufrechterhaltene Altwarenzeichen gilt sinngemäß das gleiche. Altwarenzeichen können im Vereinigten Wirtschaftsgebiet nicht mehr geltend gemacht werden, wenn die Gebühren nach Zustellung der amtlichen Nachricht (§ 9 WZG) nicht rechtzeitig entrichtet werden. Verlängerungs- und Klassengebühren sind gemäß § 9 des WZG zu entrichten.

Die vor dem 8. 5. 1945 beim früheren Reichspatentamt eingereichten und noch nicht erledigten Schutzrechtanmeldungen werden mit dem beim früheren Reichspatentamt begründeten Zeitrang mit Rechtswirkung für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet der US- und britischen Besatzungszone weiter behandelt, wenn bis zum 30. 6. 1950 dies beantragt und erneut die Anmeldegebühr entrichtet worden ist. Gebrauchsmusteranmeldungen, die vor dem 8. 5. 1945 beim früheren Reichspatentamt eingereicht worden sind, werden dagegen im Vereinigten Wirtschaftsgebiet der US- und britischen Besatzungszone nicht weiterbehandelt.

Hierzu sei noch erwähnt, daß nach einer Mitteilung im British Official Journal (Patents) No. 3115 vom 27. 10. 48 sich beim britischen Patentamt ein Mikrofilm mit einer Ablichtung sämtlicher un-

[1]) *Nach einem zusammenfassenden Bericht über das Patentwesen in Deutschland, bringt dieses Heft den ersten Patentbericht nach Wiedererscheinen der „Kolloid-Zeitschrift". Weitere Berichte aus Deutschland und dem Ausland sind schon in Vorbereitung. Herausgeber und Verlag hoffen, den Lesern durch diese Berichterstattung eine willkommene Ergänzung des übrigen Inhaltes der Zeitschrift zu bieten.*

veröffentlichten deutschen Patentanmeldungen, die bis zum Kriegsende in Berlin eingereicht worden sind, befindet, aus dem Auszüge auch bereits im Druck im Buchhandel veröffentlicht worden sind, so daß diese Anmeldungen im allgemeinen als druckschriftliche Vorveröffentlichungen gegenüber späteren Neuanmeldungen wohl zu gelten haben werden.

II. Patentgesetz

Die gemäß dem Annahmestellengesetz vom 5. 7. 48 (Gesetz- und Verordnungsblatt des Wirtschaftsrates des Vereinigten Wirtschaftsgebietes 1948, S. 65) bei den Annahmestellen in Darmstadt oder Berlin eingereichten Anmeldungen werden mit aus dem genannten Gesetz sich ergebenden Zeitrang nach Zahlung der Anmeldegebühr weiterbehandelt. Nach Feststellung der formalen Ordnungsmäßigkeit und nach Zahlung der Bekanntmachungsgebühr sowie Abgabe einer Erfinderbenennung findet ohne sachliche Neuheitsprüfung die Bekanntmachung statt, die auf Antrag auf länger als sechs Monate ausgesetzt werden kann. Mit der Erhebung des Einspruchs ist eine Gebühr von 30 DM zu zahlen. Wird ein Einspruch nicht erhoben oder zurückgezogen, so beschließt die Prüfungsstelle die Erteilung des Patentes, ohne in eine Neuheitsprüfung einzutreten. Bei Vorliegen eines Einspruchs nimmt das Verfahren entsprechend dem Patentgesetz von 1936 seinen Fortgang. Hat der Anmelder oder sein Rechtsvorgänger vor dem 1. 10. 48 die Erfindung im Inland vollendet und so niedergelegt, daß danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint, so steht eine nach der Niederlegung erfolgte Veröffentlichung oder offenkundige Vorbenutzung der Erlangung des Patentschutzes nicht entgegen wenn die Anmeldung nicht später als einen Monat nach Eröffnung des Patentamtes bewirkt worden ist, nicht vor dem 1. 7. 1944 vollendet war oder nicht eine Alt-Patentanmeldung betrifft. Haben mehrere die Erfindung unabhängig voneinander gemacht, so steht das Recht auf das Patent demjenigen Anmelder zu, der oder dessen Rechtsvorgänger die Erfindung vor dem 1. 10. 1948 und früher als der andere oder dessen Rechtsvorgänger im Inland vollendet und so niedergelegt hat, daß danach die Benutzung durch andere Sachverständige möglich erscheint. Diese Bestimmungen gelten ebenfalls nicht für Alt-Patentanmeldungen.

III. Gebrauchsmustergesetz

Die Änderungen dieses Gesetzes entsprechen sinngemäß den Vorschriften nach dem Patentgesetz.

IV. Warenzeichengesetz

Dieses Gesetz bringt insofern eine wesentliche Änderung gegenüber dem bestehenden Rechtszustand, als anstelle der bisherigen Mitteilungen von Amts wegen an den Inhaber älterer verwechslungsfähiger Zeichen eine Bekanntmachung der angemeldeten Zeichen vorgesehen ist, ähnlich dem früheren Einspruchsverfahren bei Patentanmeldungen. Wer für gleiche oder gleichartige Waren ein mit dem angemeldeten Zeichen übereinstimmendes Zeichen früher angemeldet hat, kann innerhalb einer Frist von 3 Monaten oder gegen Zahlung einer Gebühr Widerspruch erheben.

Die Geltendmachung von gewerblichen Schutzrechten, die am 8. 5. 1945 in Kraft waren, ist nach wie vor in dem vom Alliierten Kontrollrat beherrschten Gebiet von Deutschland möglich, ohne daß es bisher besonderer Maßnahmen zur Aufrechterhaltung, insbesondere etwa der Zahlung von Jahresgebühren, bedurfte. Auch für Patente, die aus einer Anmeldung vor dem 28. 4. 1938 beim Patentamt in Wien hervorgegangen sind, und die nach der VO. über das Patent- und Gebrauchsmusterrecht vom 27. 7. 1940 (RGBl. I, S. 1050) vom 1. 10. 1940 an auf den Geltungsbereich der Patentgesetze vom 5. 5. 1936 erstreckt sind, wird der Schutz nicht zu versagen sein, wenn die betreffenden Schutzrechte zur Zeit der Kapitulation noch in Kraft waren[6]). Es ist daher auch möglich, Rechte aus solchen Patenten, Warenzeichen und Gebrauchsmustern herzuleiten, also Lizenzen zu erteilen und Verletzer zu verfolgen. Man wird auch annehmen müssen, daß Lizenzverträge, die auf Patentdauer geschlossen sind, noch weiter bestehen. Zweifelhaft dagegen erscheint, ob Patente, die gemäß der VO. vom 10. 1. 1942 (RGBl II, S. 81) über die 18jährige Schutzdauer hinaus in Kraft geblieben sind bzw. wieder in Kraft gesetzt worden sind, auch noch weiterhin als bestehend angesehen werden müssen[7]). Da auf Gebrauchsmuster diese VO. nicht anwendbar ist und Gebrauchsmuster nach der VO. vom 15. 5. 1943 (RGBl. II, S. 150) seitdem nicht mehr eingetragen worden sind, muß das letzte Gebrauchsmuster im Frühjahr 1949 ablaufen[8]).

Zuständig für Klagen auf Grund des Patentgesetzes vom 5. 5. 1936 (RGBl. II, S. 117) sind die Landgerichte gemäß der Verordnung über die Zuweisung von Patentstreitigkeiten vom 10. 9. 1936 (RGBl. II, S. 229), für alle anderen Streitigkeiten aus dem Warenzeichen- und Gebrauchsmustergesetz die nach der ZPO zuständigen Landgerichte.

Anmeldungen neuer Erfindungen und Warenzeichen sind zur Zeit mit Rechtswirkung für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet der US- und Britischen Besatzungszone sowie für die Sowjetische Besatzungszone möglich.

In der Französischen Besatzungszone soll die Errichtung von Annahmestellen nicht vorgesehen sein, es ist der Anschluß an die Annahmestellen im Vereinigten Wirtschaftsgebiet in Aussicht genommen[16]).

Gemäß dem Gesetz über die Errichtung von Annahmestellen für Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenanmeldungen (AStG) vom 5. 7. 1948 können im Sinne des Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichengesetzes vom 5. 5. 1936 (RGBl. II, S. 117, 130 und 134) bei den Annahmestellen wahlweise in Darmstadt, Rheinstraße 102, oder Ber-

lin SW 61, Gitschiner Str. 97—103, Anmeldungen mit Wirkung für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet der US- und Britischen Besatzungszone hinterlegt werden.

In Berlin W 8, Leipziger Str. 5—7, ist unabhängig davon, gemäß der Anordnung über die Errichtung einer Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenanmeldestelle im Büro für Erfindungswesen der Deutschen Wirtschaftskommission der Sowjetischen Besatzungszone, eine Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenanmeldestelle eingerichtet, bei der Erfindungen und Warenzeichen zur späteren Erteilung eines Patentes bzw. Eintragung eines Gebrauchsmusters oder eines Warenzeichens von jedermann ohne Rücksicht auf seinen Wohnsitz oder Sitz und seine Staatsangehörigkeit angemeldet werden können.

Diese Anordnung nimmt auf die bestehenden Gesetze (Patent-, Gebrauchsmuster-, Warenzeichengesetz) keinen Bezug, trifft aber auch keine neuen Bestimmungen und läßt somit die Frage nach dem Schicksal der auf Grund dieser Anordnung getätigten Anmeldungen z. Z. noch offen. Es muß deshalb die weitere Rechtssetzung abgewartet werden. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang der von der Kammer der Technik in der Sowjetischen Besatzungszone zur Diskussion gestellten Entwurf eines neuen Patentgesetzes[17]).

Es ist auch möglich, gemäß der Anordnung über die Förderung des Erfindungswesens und die Auswertung des betrieblichen Vorschlagwesens der Deutschen Wirtschaftskommission vom 15. 9. 48[18]), eine Erfindung dem Planungsausschuß eines Wirtschaftsbetriebes in der Sowjetischen Besatzungszone zu offenbaren. Die von mindestens drei Mitgliedern des Planungsausschusses unterzeichnete, den Erfinder, die Erfindung und den Zeitpunkt der Offenbarung feststellende Urkunde gilt als Anmeldung durch den Erfinder zu dem in der Urkunde festgestellten Zeitpunkt der Offenbarung, wenn diese Urkunde in der Annahmestelle innerhalb dreier Monate nach der Offenbarung eingereicht wird.

Das Büro für Erfindungswesen hat die Aufgabe, das gesamte Erfindungswesen in der Sowjetischen Besatzungszone einschließlich des Arbeitererfindungswesens zu fördern und zu lenken, die Erfindungsergebnisse nach volkswirtschaftlichen Gesichtspunkten zu sichern, an deren Ausarbeitung mitzuarbeiten und die Erfinder nach Maßgabe ihrer Leistung am materiellen Erfolg zu beteiligen und endlich die bereits vorher angeführten Patentanmeldungen anzunehmen, zu registrieren und hierüber Bescheinigungen zu erteilen. Da bei den bizonalen Annahmestellen in Darmstadt und Berlin hinterlegte Anmeldungen vom Büro für Erfindungswesen nicht als prioritätsbegründend angesehen werden, haben Anmeldungen, die im Büro für Erfindungswesen der Deutschen Wirtschaftskommission angemeldet worden sind, auch im Ver. Wirtschaftsgebiet keine Wirkung.

Zu beachten sind ferner das Gesetz Nummer 56 der US-Militärregierung und die entsprechenden Anordnungen der anderen Militärregierungen betreffend die Dekartellierung (Dekartellierungsgesetz), die tief in das Gebiet des gewerblichen Rechtsschutzes, vor allem in Lizenzverträge eingreifen und im Ergebnis zurückgehen auf die Botschaft des US-Präsidenten vom 29. 4. 1938, der sogenannten Monopoly Message[21]). Nach angelsächsischer Rechtsauffassung werden im Zusammenhang mit Lizenzverträgen getroffene Abmachungen als Absprachen angesehen, die eine Beschränkung oder eine monopolistische Kontrolle des Handels bezwecken oder bewirken, wenn sie das Ziel verfolgen, das Monopol- oder Schutzrecht auf Gegenstände auszudehnen, die in der gesetzlichen Erteilung nicht enthalten sind. Derartige Absprachen gelten nach diesem Gesetz als übermäßige Konzentration deutscher Wirtschaftskraft und sind daher für ungesetzlich erklärt. Da auf Grund dieser Bestimmungen mit der Nichtigkeit der Mehrzahl der Lizenzverträge gerechnet werden muß, sind die Frankfurter Behörden aufgefordert worden, durch eine neue Rechtssetzung die Interessen der Lizenzgeber und Lizenznehmer im Rahmen der durch das Gesetz Nr. 56 gegebenen Möglichkeiten zu schützen[22]). Ferner ist von jedem Erfinder zu beachten das Kontrollratsgesetz Nr. 25, betreffend die wissenschaftliche Forschung[20a]). Die Geheimhaltung der Anmeldungsunterlagen seitens der deutschen Behörden ist an sich sichergestellt und seitens der US- und Britischen Militärregierung „gemäß der normalen Übung in Patentsachen" zugesichert mit der Ausnahme, daß im Rahmen des Kontrollratsgesetzes Nr. 25 über die wissenschaftliche Forschungsüberwachung die Möglichkeit zur Prüfung vorbehalten bleibt, ob die Anmeldung eine verbotene Industrie betrifft.

In allen Fällen, in denen für die Militärregierung Grund zu der Annahme besteht, daß der Antrag sich auf Kriegsmaterial oder auf Forschung, die verboten oder beschränkt ist, bezieht, können zusätzlich Angaben verlangt werden, um eine Entscheidung über

die weiteren von ihnen zu ergreifenden Schritte zu ermöglichen.

Da das Bipartite Control Office in einem Schreiben vom 15. 3. 1948 an den Wirtschaftsrat die Geheimhaltung zusichert, aber auf das Gesetz Nr. 25 des Kontrollrates vom 29. 4. 1946 ausdrücklich hinweist, wird jeder Erfinder und Forscher vor Beginn seiner Arbeiten strengstens zu prüfen haben, ob er die ihm durch dieses Gesetz gemachten Auflagen erfüllt oder nicht. Der Regierungsdirektor im Hessischen Wirtschaftsministerium Dr. Fr. Frowein[23]) stellt zur Durchführung dieses Gesetzes folgende Grundsätze auf: Keine Offenbarung des geistigen Eigentums ohne Schutz, aber zumindest Geheimhaltung, Förderung der nicht dem Krieg dienenden Forschung, entsprechend den Aufgaben des Gesetzes, die Forschung in friedliche Bahnen zu lenken. Er verweist auf den § 401 der nichtveröffentlichten Ausführungsbestimmungen, wonach die im Rahmen des Gesetzes Nr. 25 eingereichten Unterlagen von allen Empfängern geheimzuhalten und nur für Personen zugängig sind, die mit der Ausführung des Gesetzes Nr. 25 betraut sind.

Fr. Frowein erörtert auch den Begriff „Forschung" und bezeichnet als Forschung im Anschluß an eine Definition von Fr. Haber jede geistige Arbeit auf naturwissenschaftlichem Gebiete, die über die Summierung des Bekannten hinausgeht. Diese Forschung ist meldepflichtig, wenn für das Zustandekommen ihres Ergebnisses eine wissenschaftliche Kraft erforderlich ist und, von Ausnahmen abgesehen, wenn ein technisch verwertbares, insbesondere ein patentfähiges Ergebnis erwartet wird. Die Abgrenzung der meldepflichtigen Forschung gegenüber nichtmeldepflichtiger dürfte in der chemischen Industrie geringere Schwierigkeiten machen als in der mechanischen, wo es bei konstruktiver Tätigkeit schwer ist, bestimmte Grenzen festzulegen.

Zur Frage der Geheimhaltung muß endlich noch auf das Gesetz Nr. 76 verwiesen werden, das den Militärregierungen das Recht gibt, alle Schriftstücke, also auch solche, die Patentschriften enthalten, zu öffnen und zu untersuchen.

In der Sowjetischen Besatzungszone ist in der Anordnung der Deutschen Wirtschaftskommission über die Errichtung einer Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenanmeldestelle im Büro für Erfindungswesen die Geheimhaltungspflicht der dienstlich damit betrauten Angestellten in der Anordnung selbst verankert (§ 5).

Das Reichspatentamt in Berlin hat, wie alle Reichsbehörden, seine Tätigkeit mit der Kapitulation eingestellt. Die in seinen verbliebenen Räumen, Berlin SW 61, Gitschiner Str. 97—103, eingerichtete Dienststelle „Patentamt" des Magistrats von Groß-Berlin erteilt auf Antrag beglaubigte und nicht beglaubigte einfache Abschriften von beim früheren Reichspatentamt eingegangenen Patentanmeldungen (Prioritätsbelege), Auszüge aus der Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenrolle und aus dem Index. Es stellt Warenzeichenrecherchen an und hält die neueren französischen und US-Patentschriften sowie die früheren vom Reichspatentamt ausgegebenen Patentschriften nach der Klasseneinteilung des R.P.A. im Lesesaal zur Einsicht offen, stellt davon Lichtbilder her und dergl. mehr[15a]).

Ausländische Gewerbliche Schutzrechte Deutscher, die vor dem 8. 5. 1945 im Ausland angemeldet, erteilt oder eingetragen waren, müssen praktisch als verloren betrachtet werden[9]).

Durch Gesetz 53 der US-Militärregierung und die entsprechenden Anordnungen der anderen Militärregierungen[10]) über die Devisenbewirtschaftung werden die im Ausland erteilten Patente Deutscher meldepflichtig und einem umfassenden Verfügungsverbot unterworfen[11]).

Durch Kontrollratsgesetz Nr. 5 vom 30. Oktober 1945[12]) ist das gesamte Auslandsvermögen, das im Eigentum, Besitz oder unter der Kontrolle einer in Deutschland befindlichen natürlichen oder juristischen Person deutscher Staatsangehörigkeit steht, auf die Kommission für das deutsche Auslandsvermögen übertragen. Der Kreis der Betroffenen umschließt auch gewisse außerhalb Deutschland ansässige Personen deutscher Staatsangehörigkeit. Damit wurde die Rechtsgrundlage für eine mittelbare Liquidierung deutscher Werte im neutralen Ausland gegeben, da in den alliierten Staaten selbst eine Vermögensübertragung nicht stattfinden soll im Hinblick auf die dort noch bestehenden Kriegsausnahmegesetze. Rechtlich bedeutet die „Übertragung" auf die Kommission allerdings noch keine endgültige Liquidation, sondern lediglich eine vorbereitende Maßnahme rein treuhänderischen Charakters, womit der Grundsatz, daß vor formellem Friedensschluß Liquidierungen unzulässig sind, gewahrt erscheint.

Das Londoner Abkommen vom 27. 7. 1946[13]) durchbricht aber diesen Grundsatz hinsichtlich der Patente. Nach ihm verpflich-

teten sich die Signatarstaaten mit Wirkung vom 1. 1. 1947, die ausschließlich im Deutschen Besitz befindlichen Patente (nicht aber Warenzeichen) der Öffentlichkeit bereitzustellen, oder zum öffentlichen Besitz zu erklären oder sie den Untertanen aller Signatarstaaten dauernd zur Erteilung von Lizenzen anzubieten.

Dem Abkommen sind bisher beigetreten: Belgien, Bolivien, Chile, Dänemark, Dominica, Ecuador, Frankreich, Guatemala, Indien, Irak, Iran, Jugoslavien, Libanon, Luxemburg, Neu-Seeland, Nikaragua, Norwegen, Paraguay, Polen, Südafrika, Syrien, Tschechoslovakei, Türkei, Venezuela, ferner hat Groß-Britannien für die meisten seiner Kolonien und Schutzgebiete den Beitritt erklärt.

Dagegen gehören dem Abkommen nicht an: UdSSR, Japan, Italien, Schweden, Schweiz, Spanien, Portugal, Ungarn, Rumänien, Bulgarien, Albanien, Griechenland, Ägypten, Argentinien, Brasilien, Peru, Uruguay, Panama, Honduras, Mexiko, Kanada, Cuba, China, Philippinen, Siam, Niederl.-Indien, Australien.

Gemäß Artikel 10 des bereits genannten Kontrollratsgesetzes 5 vom 30. 10. 1945 fallen unter die beschlagnahmten ausländischen Vermögensrechte deutscher Inhaber auch Warenzeichen und Warenzeichenanmeldungen, die an sich vom Londoner Abkommen nicht erfaßt werden. Trotzdem haben die einzelnen Staaten bereits verschiedene Maßnahmen gegen die deutschen Auslandsmarken ergriffen.

Einen Verfall oder eine Enteignung deutscher Inhaber haben bisher durchgeführt: Bolivien, Brasilien, Chile, Costa-Rica, Ecuador, Mexiko, Nikaragua, Venezuela, Bulgarien, Finnland, Rumänien, Ungarn.

Nach der Beschlagnahme der Marken deutscher Inhaber haben eine mehr oder weniger abwartende Haltung eingenommen: Argentinien, Australien, Belgien, Kanada, China, Dänemark (das bereits eine Anzahl deutscher Marken verkauft hat), Frankreich, Griechenland, Groß-Britannien, Indien, Iran, Luxemburg, Neu-Seeland, Niederlande, Norwegen, Polen, Schweiz, Südafrika, Schweden, Syrien, Türkei, USA.

Die nachgenannten Staaten endlich haben, soweit bisher bekannt geworden, keine Beschlagnahme, Enteignung oder Verkauf von Marken deutscher Inhaber durchgeführt: Ägypten, Irland, Island, Italien, Österreich, Tschechoslovakei.

Da die neutralen Staaten vor Friedensschluß nicht zu einer Anerkennung irgendwelcher Verfügung über deutsche Vermögenswerte verpflichtet werden können, haben die Alliierten durch zweiseitige Sonderabkommen die Ziele des Kontrollratsgesetzes 5 zu verwirklichen getrachtet. Mit der Schweiz wurde das Washingtoner Abkommen vom 27. 5. 1946[14]) geschlossen, mit Schweden ebenfalls eine entsprechende Vereinbarung.

Das Abkommen von Neuchâtel vom 8. 2. 1947[15]) betreffend die Erhaltung bzw. Wiederherstellung der durch den zweiten Weltkrieg beeinträchtigten Schutzrechte ist praktisch für Deutsche ohne Bedeutung.

Auslandsanmeldungen von Patenten, Mustern und Warenzeichen durch Deutsche sind grundsätzlich wieder in der Mehrzahl der Länder möglich. Für das Vereinigte Wirtschaftsgebiet der US- und Britischen Besatzungszone und den entsprechenden Sektoren von Groß-Berlin hat die Joint-Export-Import-Agency, die JEIA die Anweisung Nr. 24 vom 20. 8. 1948 erlassen. Diese sieht vor, daß für diesen Personenkreis Devisen zur Verfügung gestellt werden können entweder aus den Devisenbonus-A-Mitteln, falls diese dem Anmelder zur Verfügung stehen, oder von einem Ausländer oder endlich aus eigenen Mitteln der JEIA. Alle gewerblichen Schutzrechte, die im Ausland durch Anmeldung von Patenten usw. aber erworben werden, unterliegen ebenfalls den Bestimmungen des Gesetzes Nr. 53 der US-Militärregierung, und den entsprechenden Bestimmungen der anderen Besatzungsmächte. Jede Veräußerung, Lizenzgewährung, Übertragung oder sonstige Abtretung irgendeines Eigentumsrechts, das den Bestimmungen des Gesetzes Nr. 53 unterliegt, durch Deutsche ist verboten, es sei denn, daß die Genehmigung durch die Militärregierung erfolgt. Der Geltungsbereich der JEIA-Anweisung Nr. 24 erstreckt sich zur Zeit auf die USA, Groß-Britannien und Frankreich sowie auf Australien, Österreich, Belgien, Kanada, Dänemark, Ecuador, San Salvador, Haiti, Honduras, Ungarn, Japan, Luxemburg, Neuseeland, Norwegen, Panama, Peru, Portugal, Schweden, Syrien, Schweiz, Türkei und Venezuela. Die Möglichkeit der unmittelbaren Patentanmeldung in Frankreich über die Dienststelle Recherche et Brevets (Direction de la Production Industrielle) in Baden-Baden gemäß der Anordnung des französischen Finanzministers vom 1. September 1945 und der zusammenfassenden Anweisung vom 15. 11. 1947 betreffend die in Frankreich im Hinblick auf das deutsche gewerbliche Eigentum ergriffenen Maßnahmen[19]) muß für die Bewohner des Vereinigten Wirt-

schaftsgebietes und der US- und Britischen Sektoren in Berlin als erloschen gelten. Dagegen besteht außerdem noch die grundsätzliche Möglichkeit zur Anmeldung gewerblicher Schutzrechte in den UdSSR bei der Verwaltung für Patentschutz in den UdSSR in Berlin-Friedrichsfelde, Schloßstraße 33. Hier können deutsche Erfinder unmittelbar Anträge auf Ausstellung eines Urheberscheines oder Erteilung eines Patentes in den UdSSR stellen. Die gleiche Dienststelle befaßt sich auch mit dem Ankauf von Erfindungen zur Auswertung innerhalb der Grenzen der UdSSR.

Die Frage, ob Deutschland dem Pariser Unionsvertrag (RGBl. 1937 II. S. 583) bzw. dem Madrider Markenabkommen (RGBl. 1928 II, 196) weiterhin angehört, muß offen bleiben. Die Zuerkennung eines Prioritätsrechtes auf Grund von Neuanmeldungen in Berlin oder Darmstadt wird zurzeit von der Mehrzahl der Staaten noch abgelehnt. Den auf das Gesetz betr. den Schutz von Erfindungen, Mustern und Warenzeichen auf Ausstellungen vom 18. 3. 1904 (RGBl., S. 141) an verschiedenen Orten verkündeten Gesetzen[20]) betreffend einen Ausstellungsschutz kommt ebenfalls nur sehr problematischer Wert zu, da eine Landesregierung die Fristen des Ausstellungsschutzes ohne Rücksicht auf die gesetzlichen Bestimmungen in den anderen Besatzungszonen nicht regeln kann und die Wirkungen einer Ausstellungspriorität obendrein sich lediglich auf das Inland erstrecken. Nach dem Gesetz vom 3. 2. 1949[20a]) wird der für Ausstellungen in der Zeit zwischen dem 24. 7. 1947 und dem 31. 12. 1948 von zuständigen Behörden in den Ländern gewährte Schutz von seinem Beginn an auf das Vereinigte Wirtschaftsgebiet erstreckt.

Zusammenfassend muß darauf hingewiesen werden, daß der Schutz des deutschen Erfinders auch zurzeit noch unvollkommen ist, da die Auswirkung eines zukünftigen Friedensvertrages, der Auslandsschutz deutscher Erfindungen und Warenzeichen und endlich der gegenseitige Schutz in den einzelnen Besatzungszonen Deutschlands offen bleibt. Es wird daher jeder Erfinder und Gewerbetreibende zu prüfen haben, ob er trotz des Fehlens einer unbedingten Sicherung seiner Erfindung eine Anmeldung tätigt und von den ihm durch die Errichtung der Annahmestellen für Patente, Gebrauchsmuster und Warenzeichen in den verschiedenen Besatzungszonen gebotenen Möglichkeiten Gebrauch macht oder nicht.

Anmerkungen

[1]) Gesetz- u. VO-Blatt d. Wirtschaftsrates d. Ver. Wirtschaftsgebietes **1948**, S. 65.

[2]) Gesetzbl. d. Vereinigten Wirtschaftsgebietes **1948**, S. 110; VO-Blatt Groß-Berlin **4**, I, 460 (1948).

[3]) Gesetz- u. VO-Blatt d. Wirtschaftsrates d. Ver. Wirtschaftsgebietes **1948**, S. 78.

[3a]) Zentral-VO-Blatt d. Deutschen Justizverwaltung d. Sowjetischen Besatzungszone **1948**, S. 481.

[4]) Öffentl. Anz. f. d. Ver. Wirtschaftsgebiet Nr. 9 vom 1. 10. 1948.

[5]) Gesetz- u. VO-Blatt d. Wirtschaftsrates d. Ver-Wirtschaftsgebietes **1948**, Nr. 4, Beilage Nr. 2, S. 1.

[6]) So wie hier Landgericht Berlin im Urteil vom 26. 2. 1947 in 16.0.18/47. Für das Saargebiet gilt die Konvention vom 15. 12. 1948.

[7]) Vgl. Ang. Chem. **19** B, 51 (1947).

[8]) E. Reimer, GRUR **50**, 1 (1948).

[8a]) Vgl. W. Beil, Chem.-Ing.-Technik **21**, 79 (1949).

[8b]) Wirtschaftszeitung vom 26. 7. 1949.

[9]) Vgl. dazu die Denkschrift der Vereinigung Berliner Im- und Exporteure zur Frage der Auslandspatente und Auslandsmarken als notwendige Voraussetzung des deutschen Exports, GRUR **50**, 204 (1948); ferner E. Reimer, das Schicksal deutscher Patente und Warenzeichen im Auslande, GRUR **50**, 142 (1948); P. K. Holzhäuser, Deutsche Warenzeichen im Auslande, ebenda **50**, 149 (1948); K. Bussmann, Das Schicksal der deutschen Marken im Auslande, ebenda **50**, 71 (1948); K. Ruschke, Die derzeitige Situation deutscher Auslandsmarken, ebenda **50**, 79 (1948).

[10]) Wie u. a. Alliierte Kommandantur Berlin BK/0(46)337 vom 21. 8. 1946; VO-Blatt Groß-Berlin **2**, 398 (1946).

[11]) Vgl. dazu auch W. Cohausz und v. Kreissler, Angew. Chem. **19** B, 74 (1947).

[12]) VO-Blatt Groß-Berlin **1**, 142 (1945).

[13]) GRUR **50**, 47 (1948).

[14]) ebenda **50**, 46 (1948).

[15]) ebenda **50**, 50 (1948).

[15a]) BePMZ. **51**, 35 (1949).

[16]) R. Müller-Börner, Die neuen deutschen Annahmestellen für Patent-, Gebrauchsmuster- und Warenzeichenanmeldungen, ebenda **50**, 237 (1948).

[17]) Vgl. R. Linde, Die Technik **1**, 158 (1946); **2**, 19 (1947).

[18]) Zentral-VO-Blatt d. deutschen Justizverwaltung d. Sowjetischen Besatzungszone 1948, S. 483.

[19]) Amtsblatt d. frz. OK in Deutschland, **1948**, S. 1337.

[20]) Verordnung betreffend Änderung des Gesetzes über den Schutz von Erfindungen, Mustern und Warenzeichen auf Ausstellungen vom 24. 7. 1947, VO-Blatt f. d. brit. Zone 1947, S. 107, Gesetz

Nr. 101 betreffend Änderung des Gesetzes über den Schutz von Erfindungen, Mustern und Warenzeichen auf Ausstellungen vom 31. 1. 1948 Bayr. G- und VO-Blatt 1. 9. 1948, S. 12; Gesetz betreffend Änderung des Gesetzes über den Schutz von Erfindungen, Mustern und Warenzeichen auf Ausstellungen vom 7. 11. 1947, GBl. der freien Hansestadt Bremen 1947, S. 286 und 1948 S. 11; Gesetz betreffend Änderung des Gesetzes über den Schutz von Erfindungen, Mustern und Warenzeichen auf Ausstellungen vom 18. 3. 1904 (RGbl. S. 14) vom 10. 11. 1947, in der Fassung der Berichtigung vom 10. 1. 1948; Gesetz- und VO-Blatt für das Land Hessen 1947, S. 97 und 1948, S. 16; Gesetz Nr. 906 zur Änderung des Gesetzes über den Schutz von Erfindungen, Mustern und Warenzeichen auf Ausstellungen vom 5. 11. 1947 in der Fassung der Berichtigung vom 20. 2. 1948, Regierungsblatt der Regierung Württemberg und Baden 1947, S. 170 und 1948 S. 18.

[20a]) BePMZ. **51**, 94 (1949).

[21]) Vgl. dazu H. G. Heine, Monopolistischer Patentmißbrauch. GRUR **50**, 171 (1948); ferner Ph. Möring, 10/1948.

[22]) Ebenda Mitt. d. Bezirksgruppe West d. deutschen Arbeitsgem. f. gew. Rechtsschutz 4/1949.

[22a]) Amtsbl. d. Kontrollrats in Deutschland N, 6 v. 30. 4. 1946, S. 138.

[23]) Fr. Frowein, Angew. Chem. **19** B, 159 (1947).

Die Herausgeber können wegen der noch in voller Entwicklung befindlichen Lage auf dem Patentgebiet nicht die Gewähr für absolute Richtigkeit aller Einzelheiten und für Vollständigkeit übernehmen.

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft Berlin-Dahlem

Die Rolle der Kohlenwasserstoffe bei der Herstellung synthetischer Fettprodukte durch Oxydation in Deutschland[1])

Von Anton Zwergal

(Eingegangen am 26. März 1949)

Unter Zugrundelegung der heute in Deutschland gegebenen Möglichkeiten werden die vorliegenden chemischen, technischen und wissenschaftlichen Aussichten erörtert, wobei auf der Seite der Synthese der Kohlenwasserstoffe synthetische Oxydationsprodukte und synthetische Fette sowohl für Ernährungs- und technische Zwecke gewonnen werden könnten.

W. Wachs und J. Reitstötter haben kürzlich[1]) die chemischen, technischen und wirtschaftlichen Aussichten erörtert, inwieweit natürliche Fette sowohl für Ernährungswie auch für technische Zwecke durch synthetische Produkte ersetzt werden können, wobei sie die bei der üblichen Benzinsynthese anfallenden Kohlenwasserstoffgemische als gegeben hinnahmen.

W. Wachs und J. Reitstötter kamen zu dem Ergebnis, daß chemisch die Paraffinoxydation heute weitgehend geklärt ist, und es außer Zweifel erscheint, daß die Oxydation über Peroxyde verläuft und als Kettenreaktion eine große Empfindlichkeit gegenüber negativen und positiven Katalysatoren besitzt. In technischer Hinsicht ist wesentlich die vollständige Abtrennung der nicht oder nicht genügend oxydierten Kohlenwasserstoffe von den gebildeten Fettsäuren, was sich praktisch befriedigend durch Druckerhitzung der Rohseifen und anschließendes Abdestillieren des Unverseifbaren durchführen läßt. Für die Isolierung und Reinigung der für Wäsche und Ernährungszwecke geeigneten Fettsäuren ist die Fraktionierung der Fettsäuren bei Gegenwart von Wasserdämpfen wesentlich.

Wirtschaftlich betrachtet sind für Ernährungszwecke tunlichst natürliche Fette einzusetzen. Der Einsatz synthetischer Speisefette im beschränkten Umfange erscheint nach Ansicht mancher Autoren an sich physiologisch ohne Bedenken, während von anderen Seiten die Verträglichkeit bei Dauergenuß bezweifelt wird[2]). Die Herstellung synthetischer Speisefette ist durchführbar unter der Voraussetzung genügender Mengen TTH-Paraffin bzw. Fischer-Gatsch einerseits und Glycerin andererseits.

Fischer-Gatsch enthält Weichparaffine von C_{16}—C_{28}, wie sie bei der Normal-Druck-Synthese nach Fischer-Tropsch im Rückstand der Diesel-Öl-Fraktion anfallen. Wegen der Reinheit läßt er sich leicht oxydieren, jedoch besteht er aus 30—40% Isoparaffinen.

Die Isoparaffine werden zu Fettsäuren mit verzweigten Ketten oxydiert, die einen unangenehmen Geruch bis in die Seifen bringen und in den synthetischen Fetten den Anlaß zur Diacidurie geben können[3]). Quantitativ wurden die verzweigten Fettsäuren im oxydierten Fischer-Gatsch bisher noch nicht bestimmt, doch aus Analogiegründen wird vermutet, daß ihr Gehalt 30%

[1]) Da es sich bei diesem Industriezweig im wesentlichen um eine katalytische Reaktion handelt, die ausschlaggebend von der Art, Herstellung, Vorbehandlung usw. der zur Anwendung kommenden Katalysatoren beeinflußt werden und außerdem der erste Bericht über deutsche Arbeiten zur Frage der technischen Synthese von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen an dieser Stelle veröffentlicht worden ist [A. Imhausen, Kolloid-Z. **85**, 235 (1938)] erscheint es angezeigt, eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen Ergebnisse geleisteter Forschungs- und Industriearbeit auch an dieser Stelle zu erstatten.

nahekommt[4]). Dadurch gelangen die verzweigten Fettsäuren in die synthetischen Fette und werden als die Hauptursache ihrer nachteiligen physiologischen Eigenschaften angesehen[5]).

Da die Kohlenwasserstoffsynthese bisher technisch auf die Gewinnung von Diesel-Öl und Leichtkraftstoffen gelaufen ist, war man gezwungen, die dabei als Nebenerzeugnisse anfallenden Weichparaffine als gegeben hinzunehmen und sie so tel quel der Paraffinoxydation zuzuführen. Zweck der vorliegenden Untersuchung ist nur, die Möglichkeiten abzuschätzen, die zum Ziel haben, die Kohlenwasserstoffsynthese bereits so zu leiten, daß Kohlenwasserstoffe entstehen, die für die nachfolgende Oxydation und Veresterung bzw. Verseifung als besonders günstiges Ausgangsmaterial angesehen werden müssen. Solche Überlegungen erscheinen auch noch deshalb am Platze, weil Deutschland in der Synthese von Treibmitteln behindert ist und damit die Ausgangsbasis für die Fettsäuresynthese zur Zeit in Zweifel gestellt erscheint[6]).

Zunächst sei bemerkt, daß wir bis heute noch keine anerkannte Methode zur Bestimmung der Isoparaffine besitzen. Die im Schrifttum angegebenen Werte gehen auf Angaben der Badischen Anilin- und Sodafabrik zurück und wurden von Leithe und Kotschmar mit einer abgeänderten Scharschmidt-Methode ermittelt[7]).

Die Isoparaffine bilden mit $SbCl_5$ ein Öl, das in CCl_4 unlöslich ist, während die geradkettigen Paraffine nicht angegriffen werden. Die Temperatur und Einwirkungszeit muß für jede einzelne Kettenlänge festgelegt werden, dadurch lassen sich nur Annäherungswerte erzielen, die aber mit den Ergebnissen der Schmelzpunkts-Diagramm-Methode gut übereinstimmen[5]).

Die synthetischen Fette wurden nach zwei Gesichtspunkten beurteilt. Auf der einen Seite stand das frühere Reichsgesundheitsamt mit dem Arbeitskreis um O. Flößner, die das Fett als Ganzes beurteilten, ohne die Wirkung der Aufbaumoleküle im besonderen zu berücksichtigen[8]). Es war der medizinische Kreis, der den verzweigten Fettsäuren keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet hat und seine Hauptaufgabe in der Beurteilung der Fettsäuren mit ungeradzahligen Kohlenstoffketten sah, die als physiologisch unschädlich erkannt wurden[9]). Doch auf der anderen Seite schlug der Arbeitskreis der früheren I.G.-Farben in Ludwigshafen den chemischen Weg ein und untersuchte die einzelnen Komponenten, die in natürlichen Fetten nicht vorkommen[4]). Sie fanden in den verzweigten Fettsäuren die Hauptursache für die sauren Schlacken im Harn. Die methyl-verzweigten Fettsäuren[10]) riefen an Versuchstieren keine größeren Ausscheidungen im Harn hervor als die synthetischen Fette, die von den verzweigten Ketten nicht befreit waren, dagegen gaben die äthylverzweigten[11]) und die propylverzweigten[12]) Fettsäuren viel mehr saure Ausscheidungen. Auch im erweiterten Arbeitskreis der I.G.-Farbenindustrie rangen sich K. Thomas und G. Weitzel zur Ansicht durch, daß die verzweigten Fettsäuren und die Dikarbonsäuren die sauren Schlacken im Harn verursachen[13]). Das synthetische Fett erregte einen lebhaften Meinungsaustausch, doch K. Thomas und G. Weitzel vertraten den Standpunkt, daß im synthetischen Fett nur Methyl-Verzweigungen vorkommen und mit längeren Seitenketten praktisch nicht zu rechnen ist. Methyl-Verzweigungen stören aber den Stoffwechsel meist nur wenig und die Dikarbonsäuren können bei der Herstellung des Fettes entfernt werden, so daß ein täglicher Genuß von 100 g als harmlos zu betrachten ist[14]).

Die frühere IG-Farbenindustrie gibt ein Verfahren an, das die leichtere Löslichkeit der verzweigten Fettsäuren zur Trennung des Fettsäuregemisches benützt[15]). Durch ein anderes Verfahren sollen die Isoparaffine mit organischen Lösungsmitteln schon vor der Oxydation entfernt werden[16]). Derartige Manipulationen verteuern den Rohstoff, und die erfolgreiche Entwicklung läßt sich schwer nachprüfen, weil uns noch die sichere Analysen-Methode fehlt.

Da für die Fettsynthese nur Paraffine mit gerader Kette erwünscht sind[17]), sollen in den folgenden Ausführungen die Bedingungen der Paraffin-Synthese untersucht werden, um die Grundlagen zu erforschen, deren Einstellung man so lenken kann, daß schon bei der Synthese möglichst keine verzweigten Paraffin-Ketten entstehen.

Fischer-Tropsch-Synthese

Von 1925 bis 1932 waren Fr. Fischer und seine Mitarbeiter mit den Entwicklungsarbeiten der Kohlenwasserstoff-Synthese im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim/Ruhr beschäftigt[18]). Sie fanden hochaktive Katalysatoren, die unter dem Temperaturbereich der Methan-Gas-Bildung reagierten und flüssige Reaktionsprodukte erzeugten, die Kogasin benannt wurden[19]). Von 1933 begann die großtechnische Entwicklung der Synthese, die 1938 eine wirtschaftlich tragbare Stufe erreicht hatte[20]). Damit war die Benzin-Synthese zu einem bedeutenden Wirtschaftszweig geworden und das Hauptziel der Forschung war, die flüssigen Treibstoffe quantitativ zu erhöhen und qualitativ zu ver-

bessern[21]). Im Benzin ist ein hoher Anteil an Isoparaffinen erwünscht, denn diese Verbindungen erhöhen die Oktanzahl und damit den motorischen Wert. Dagegen steigt die Zetanzahl und der motorische Wert der Dieselölfraktion durch eine Erhöhung der gerad-kettigen Paraffin-Anteile, und im Dieselöl-Rückstand befinden sich die Weich-Paraffine, die als Ausgangsstoff zur Fettsynthese dienen. In der Kogasin-Fraktion bis 100 wurden von H. Koch und F. Hilberath Iso-Paraffine festgestellt, und v. Weber beobachtete, daß die Anzahl der Verzweigungen mit dem Molekulargewicht gleichmäßig anwachsen[22]).

Die Normal-Druck-Synthese wird auch Benzin-Synthese genannt, weil sie über 50% Benzine liefert. Sie ergibt folgende Erzeugnisse[20]):

Gas	8 %	55 %	Olefin
Leichtbenzin	46 %	45 %	„
Schwerbenzin	14 %	25 %	„
Dieselöl	22 %	10 %	„
Weichparaffin	7 %	50°	Schmelzpunkt
Hartparaffin	3 %	90°	„

Diese Ausbeuten stammen aus dem Laboratorium, im Großbetrieb jedoch beträgt die Gasmenge niemals unter 14%.

Der Paraffingatsch siedet zwischen 320—460° fast vollständig. Bei der Mittel-Druck-Synthese, die zwischen 5 bis 20 at ausgeführt wird, erhält man keinen Gatsch sondern einen festen Paraffinkuchen. Dabei liefern Kobalt-Kontakte 20—23% und Eisen-Kontakte über 50% Paraffine, die oberhalb 320° sieden und davon gehen beim Kobalt mehr als 35% und beim Eisen etwa 55% oberhalb 450° über und ergeben Schmelzpunkte von 90°[23]).

Katalysatoren

Als Grundstoffe sind Nickel, Kobalt und Eisen geeignet. Sie sollen langlebig sein und bei möglichst tiefer Temperatur reagieren. Die optimalen Temperaturen für die Kohlenwasserstoff-Synthese sind für Eisen 240—260°, für Kobalt 180—200° und für Nikkel 160—200°. Der Synthesebereich ist eng, darunter erfolgt keine Reaktion und darüber wird die Methan-Bildung immer stärker.

Reine Metalle ergeben einen geringen Umsatz und haben eine kurze Lebensdauer, diese Mängel werden durch Mischkatalysatoren behoben[24]). Sie werden entweder im festen Bett auf einen Träger aufgetragen oder in öliger[25]) oder wässeriger Suspension[26]) verwendet. Der beste Träger ist Kieselgur. H. Pichler ist der Ansicht, daß die industrielle Entwicklung der deutschen Kohlenwasserstoff-Synthese erst möglich wurde, als man im Kieselgur einen Träger für Kobalt-Kontakte gefunden hatte[27]).

Die ersten Versuche wurden an alkalischen Eisen-Kontakten ausgeführt[28]). Bei 100—150 at und 325—425° wurde eine Mischung erhalten, die hauptsächlich aus Alkoholen und Säuren bestand und die man Synthol benannte. Als man den Druck auf 7 at herabsetzte, wurden Kohlenwasserstoffe mit wenig oxydierten organischen Verbindungen erhalten. Bei gewöhnlichem Druck ergeben sie zu kleine Ausbeuten an flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen (auf m³ Gas etwa 50 ccm Benzin)[29]). Eisen-Kontakte eignen sich für die Mittel-Druck-Synthese, wenn sie durch Kupfer (0,1—10%) und Alkali (0,1—5% H_2CO_3 auf Fe bezogen) aktiviert werden. Bei starker Alkalisierung können 60 bis 80% der Primärprodukte als Hartparaffine gewonnen werden[30]).

Nickel reagiert schon bei 160°, doch selbst bei dieser tiefen Temperatur bildet es hauptsächlich Methan-Gas, was auf seine starke Hydrierungsfähigkeit zurückgeführt wird. Als Aktivatoren werden für Nickel MnO_2 und Al_2O_3 angeführt[31]). Kupfer ist dazu ungeeignet, weil es mit Nickel leicht Mischkristalle eingeht. Nickel-Kontakte können bei Drucken, die über 1 at liegen, nicht gebraucht werden, weil sie flüssiges Nickel-Karbonyl bilden, das dem System verloren geht[32]). Aus dem gleichen Grunde sind sie für Ölsuspensionen in der flüssigen Phase unbrauchbar[33]). Es bildet fast nur gesättigte Kohlenwasserstoffe; der Prozentsatz Olefine, die an Kontakten in einer leichten Fraktion gebildet werden, steigt in folgender Weise an; Ni, Co, Fe = 5%, 50%, 60%.

Die besten und gebräuchlichsten Kontakte enthalten Kobalt, das mit schwerschmelzbaren und schwerreduzierbaren Metalloxyden aktiviert ist. Das MgO fördert die Bildung niedermolekularer Kohlenwasserstoffe, und da sein Molekularvolumen mit dem von CoO fast gleich ist, sieht man eine seiner Wirkungen im Aufbau von Mischkristallen mit CoO. Dadurch wird das Kobalt fein verteilt und bei der Reduktion durch die dazwischenliegenden MgO-Molekülen vor der Sinterung geschützt. Das ThO_2 fördert die Bildung hochmolekularer Paraffine. In Kobalt-Thorium-Kieselgur-Kontakten setzt es die Hydrierungsgeschwindigkeit von Kobaltkarbid an der Kontaktoberfläche herab und hemmt die Methan-Bildung, wenn man die Wirkung mit einem Kobalt-Kieselgur-Kontakt ohne Thorium vergleicht. Die CH_2-Gruppen, die an der Oberfläche gebildet werden, polymerisieren unter schwachen Hydrierungsbedingungen leichter zu großen Molekülen. Thorium macht die Kontakte gegen Gifte unempfindlicher[34]).

Japanische Forscher untersuchten Nickel- und Kobalt-Kontakte die mit ThO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, U_3O_8, WO_3, Mn O und CuO aktiviert waren. Die optimale Zusatzmenge von Mn liegt zwischen 15 und 20%. Durch einen Zusatz von U_3O_8 wird die optimale Reaktionstemperatur etwa erhöht. Sie gebrauchten Eisen-Kontakte mit 20—40% Cu und 2—3% Alkali[35]).

Das MnO begünstigt die Paraffin-Bildung, daher wird es als Aktivator (5—25%) für Kobalt-

Kontakte bei der Mittel-Druck-Synthese vorgeschlagen[36]). Eine ähnliche Wirkung wird einem Zusatz von Cr_2O_3 (4,6%) zugeschrieben, der die Kohlenwasserstoffausbeute um 30% erhöhen soll[37]). Sonst wird die Mischung Co: ThO_2: Kieselgur = 100:18:100 als guter Kontakt empfohlen.

Fr. Fischer hat zuerst die Darstellungsweise dieses Kobalt-Katalysators beschrieben[38]). S. R. Craxford gibt ein ähnliches Herstellungsverfahren der Ruhrchemie an und er stützt seinen Bericht auf die Angaben von Roelen[34]). Danach gießt man am besten die Mischung der Nitrate, die Sodalösung und die wässerige Aufschwämmung der Kieselgur unter Rühren gleichzeitig und rasch in ein Gefäß. Die Mischung wird zum Sieden erhitzt, rasch filtriert und mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Der Filterkuchen wird getrocknet und zu 1—3 mm langen Fadenkörnern oder auf Schiffchenkorn geformt. Die gemeinsame Fällung erhöht die Aktivität und der Zusatz der Kieselgur muß erfolgen, bevor der Aufbau des $CoCO_3$ vollzogen ist, damit es gut adsorbiert wird oder in Reaktion gebracht werden kann. Die deutschen Normal-Druck-Anlagen wurden mit dem Kontakt Co : ThO_2 : MgO : Kieselgur=100 : 6 : 12 : 200 betrieben (Ruhrchemie).

Da die Fällungskontakte ein großes Volumen (auf 4 g Co etwa 40—45 ccm Volumen) einnehmen, versuchte man sie durch Legierungs-Skelette zu ersetzen. Sie wurden durch Zusammenschmelzen eines Metalls mit Silizium und Herauslösen des letzteren mit Lauge hergestellt, doch sie erwiesen sich als zu wenig aktiv[39]).

Die Kieselgur als Schutz gegen die Sinterung

Die Kieselgur gibt den Rahmen ab, auf den die Metalloxyd-Mischung zusammenschrumpft, wenn sie zu Metall reduziert wird. Die Dichte der Kontakte, die Kieselgur enthalten, bleibt durch die Reduktion unverändert, während sie ohne Kieselgur einigemal verkleinert wird. Die Kieselgur verhindert bei der exothermen Reaktion eine lokale Überhitzung[40]). Ihre Aufgabe ist es, das Kobalt bei der Reduktion in fein verteiltem Zustand zu erhalten und die Porosität der einzelnen Körner hervorzurufen und zu bewahren.

S. R. Craxford bestimmte die Oberfläche eines Ruhrchemie-Kontaktes (Co: ThO_2: MgO: Kieselgur = 100:6:12:200) durch die Adsorption von Stickstoff und fand, daß sie viel größer ist als die Summe seiner getrennten Bestandteile. Diese tiefgreifende Veränderung zeigte sich auch darin, daß der frisch reduzierte Kontakt kein Röntgen-Beugungsbild für Kobalt gab, jedoch trat dieses Bild in Erscheinung, wenn er einige Zeit der Synthese unterworfen war und in geringem Ausmaß die Sinterung hervortrat. Darauf setzte er eine Probe der Kieselgur einer Temperatur von 1000° aus, um die Oberfläche durch die Sinterung zu verkleinern. Daraus wurde ein Kontakt im gleichen Mischungsverhältnis hergestellt, doch seine Gesamtoberfläche zeigte einen sehr kleinen Wertzuwachs und seine Lebensdauer betrug $^2/_3$ der ersten Zeit[34]).

Amerikanische Forscher ermittelten die Oberflächen verschiedener Ruhrchemie-Kontakte mit 60—100 Quadratmeter pro Gramm, wobei die Werte der körnigen Form um etwa 15% höher lagen als die der Pillen-Form. Durch die Reduktion bei 400° verringerte der vollständige Kontakt seine Oberfläche auf 37—69% des ursprünglichen Wertes, ohne Kieselgur auf 34%, ohne Aktivatoren auf 12% und das Kobalt allein auf 2%. Aktivatoren mit Kieselgur verzögern danach die Sinterung am wirksamsten. Das Ausmaß des metallischen Kobalts in der Oberfläche wurde durch die Chemisorption von Kohlenoxyd bei — 195° bestimmt und es wurde vorausgesetzt, daß sich die Oberflächen des Metallkomplexes und der Kieselgur additiv verhalten[41]).

In einem Fischer-Kontakt (Co:ThO_2:Kieselgur = 100:18:100) zeigten die Röntgenbeugungsanalysen das ThO_2 und die Kieselgur in einer amorphen Form, die auch das CoO vor der Reduktion aufwies. Doch nach der Reduktion herrscht die kubische β-Form vor, das die stabile Form über 360° ist, jedoch keine hexagonalen α-Kobalt-Linien entdeckt werden konnten. Wenn der Kontakt nun bei 210° mit Kohlenoxyd behandelt wird, erscheint eine neue Phase, die einem neuen Kobaltkarbid zuzuschreiben ist. Nach der Reduktion des karburierten Katalysators erscheinen die Linien des hexagonalen α-Kobalts[42]).

An Nickel-Kontakten ergaben die Röntgenbeugungsbilder, daß das Ni-Atom mit der Kieselgur in offenem Schichtaufbau vereinigt ist; jedes Ni-Atom ist von SiO_4-Gruppen umgeben. Die Gasmoleküle können frei zwischen die Schichten eindringen, und das erklärt die gewaltige Vergrößerung der Oberfläche. Wenn man ähnliche Vorstellungen auf den Kobalt-Kontakt überträgt, findet man eine Erklärung für die Beobachtung, daß die Leichtigkeit der Reduktion von der Art und Menge der Kieselgur abhängt, und daß solche Proben, die sich schwerer reduzieren lassen, aktiver verhalten. Die Fuel Research Station hat festgestellt, daß die Widerstandsfähigkeit gegen die Reduktion vom Ausmaß der Silikat-Bildung abhängt und wenn diese zu weit getrieben wird, was durch Sieden unter Druck geschehen kann, so läßt sich der Katalysator unter 800° nicht reduzieren. Man schreibt der Silikatbildung keine andere Bedeutung zu, als die, Co-Atome vor der Reduktion so anzuordnen, daß sie während und nach der Reduktion schwer zueinander gelangen können, um sich zu verketten[34]).

Die Wirksamkeit der Kieselgur bei der Entstehung und der Aufrechterhaltung der Porosität an den Katalysator-Körnern wurde im Zusammenhang mit der Paraffin-Bildung geprüft. Es wurden 2 Kontakte hergestellt. Die erste Probe wurde aus leichter Kieselgur zubereitet und für die zweite Mischung wurde er zuerst schwach gesintert. Die anfängliche Paraffin-Bildung war in beiden gleich, aber sowohl Lösungsmittel als auch die Wasserstoffbehandlung entfernten aus der ersten Probe mehr Paraffin. Daher sammelt sich bei der Synthese mit periodischer Entparaffinierung mit Wasserstoff das Paraffin an der dichteren Kieselgur schneller an. Die Leichtigkeit der Entfernung des Paraffins wird als ein Maß für innere Durchdringungsfähigkeit der Kontaktkörner angesehen[34]).

Die Kontakt-Reduktion

Vor der Synthese wird der Kobalt-Kontakt bei 350—400° von 40—120 Minuten lang mit Wasserstoff, der frei von Kohlensäure und Sauerstoff ist, reduziert. Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit 5000 Volumen pro Volumen Kontakt und pro Stunde angegeben, was etwa 5-mal stärker ist, als sie bei der Synthese gewählt wird. Eine abwechselnde Reduktion und Oxydation fördert die Sinterung. Ein Kupferzusatz (Co-Kontakt bis 2%) ermöglicht eine tiefere Reduktionstemperatur, doch verkürzt er die Lebensdauer des Kontakts, weil er die Sinterung begünstigt.

Ein vollständig reduzierter Kontakt, der keine Sinterung erlitten hat, ist anfänglich aktiver als ein unvollständig reduzierter, jedoch die Praxis hat erwiesen, daß man eine dauerhaftere Aktivität erreicht, wenn die Reduktion nicht bis zum reinen Metall durchgeführt wird. Der reduzierte Prozentanteil wird Reduktionswert genannt.

Die besten Kontakte haben Reduktionswerte von 65 bis 70 und in der Technik werden sie mit 55 bis 65 angegeben. Aktive Kontakte sind auch mit tieferen Reduktionswerten gewonnen worden, weil sich in den ersten Tagen der Synthese der Wert ändert und auf ein Gleichgewicht von etwa 75 einstellt. Kontakte mit höheren Reduktionswerten sind oft weniger aktiv, weil sie eine Sinterung erlitten haben. Der unreduzierte Anteil CoO wirkt als Schutz gegen die Sinterung[34]).

Die Kontakte haben kurz nach der Herstellung eine hohe Empfindlichkeit und Aktivität, sie können so heftig reagieren, daß die plötzliche Reaktionswärme den Kontakt schädigt und die Methan-Bildung fördert. Um die hohe Anfangsaktivität zu vermindern, wurde von der Ruhrchemie vorgeschlagen, nach der Reduktion in Stickstoff- oder Inertgas abzukühlen und den Kontakt mit Kohlensäure unterhalb 30° zu tränken[43]). Doch die Kohlensäure entweicht bei höherer Temperatur augenblicklich, so versuchte die Brabag (Sauter) die oberen Kontakt-Schichten zusätzlich mit Syntheseprodukten zu tränken[44]). Bessere Ausbeuten werden von der Brabag auch erwähnt, wenn der Co-Kontakt nach der Reduktion mit, mit Ammoniak beladenem Synthesegas behandelt wird[45]).

Die Empfindlichkeit des Kontaktes soll auch durch Wasserdampf herabgesetzt werden, der beim Beginn der Synthese dem Gas zugesetzt wird und dann langsam abgedrosselt wird. Dadurch soll bis dreifache Belastung möglich sein[46]).

Die Synthese

Nach der Reduktion wird der Katalysator rasch abgekühlt, und wenn das Synthesegas an Stelle von Wasserstoff über ihn geleitet wird, soll bei Kobalt-Kontakten die Temperatur weniger als 150° betragen. Sie soll sehr langsam gesteigert werden, und wenn eine 20proz. Abgas-Kontraktion erreicht ist, zwei Stunden angehalten werden. Dieser Stillstand soll bei jeder weiteren Erhöhung der Kontraktion um 10% wiederholt werden. Die Temperatur muß langsam erhöht werden, weil der Kontakt allmählich seine Aktivität vermindert, jedoch der optimale Kohlenoxyd-Umsatz stets erstrebt wird. Bei guten Kontakten wird 200° in etwa 6 Wochen erreicht, dann wird der optimale Temperaturbereich für Kobalt-Kontakte überschritten und die Methan-Bildung beginnt störend hervorzutreten[47]).

Die Aktivität kann durch eine Paraffin-Abscheidung am Kontakt gehemmt werden, die durch Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Xylol) zu entfernen sind. Sie kann auch auf eine Anregung der Ruhrchemie im Wasserstoffstrom mit gleicher Strömungsgeschwindigkeit wie bei der Synthese bei 185—200° weggebracht werden[48]), oder man unterbricht alle 24 Stunden durch 1 Stunde Wasserstoffspülung die Synthese, um das Paraffin zu entfernen[49]). Nur ein Rest von wenigen Prozenten, der wahrscheinlich aus Zersetzungsprodukten besteht, erfordert einen starken Wasserstoffstrom bei 400°, wie er bei der ursprünglichen Synthese erfolgt ist[50]). Die Temperatur soll nur etwa 50° pro Stunde gesteigert werden, denn sonst zersetzt sich der Paraffinrest zu freiem Kohlenstoff und erschwert die Reduktion. Diese Regenerierung wird Trockenreinigung genannt.

Der Kontakt kann durch Schwefel vergiftet werden, was durch Reinigen der Synthesegase verhütet wird. Durch plötzliche Steigerung der Temperatur kann freier Kohlenstoff erzeugt werden und wenn etwa 5% vorhanden ist, wird der Kontakt unwirksam. Der Bildung von freiem Kohlenstoff wird zu einem gewissen Grade der Verlust der Aktivität zugeschrieben, denn als Nebenreaktion findet sie bei der Synthese in geringem Maße immer statt. Doch der Kohlenstoff bleibt in reaktionsfähigem Zustand und kann durch eine Trokkenreinigung mit Wasserstoff beseitigt werden, wobei auch etwa 70% des Schwefels entfernt werden, und damit ist die Aktivität zum großen Teile wieder hergestellt[34]).

Bei der Synthese findet in geringem Ausmaß eine Sinterung statt, wie durch Röntgenbeugungsbilder gezeigt wurde. Gute Kontakte vermindern

dadurch ihre Aktivität nicht, denn andernfalls wäre die Trockenreinigung unwirksam. Im Synthese-Temperatur-Bereich bewirkt ein 1000 Stunden langer Wasserstoff- oder Stickstoffstrom keine Sinterung, doch die katalytische Oberflächenreaktion der Synthese kann sie hervorrufen. Aber zwischen 400 und 450° geht auch im Wasserstoffstrom etwas Aktivität verloren, was zur Vorsicht bei der Reduktion ermahnt. Kontakte, die der Sinterung am besten widerstanden, erwiesen sich auch als die langlebigsten [34]).

Das Synthesegas

Es wird im technischen Großbetrieb aus Kohle und Wasser über die Wassergas-Reaktion gewonnen und hat ungefähr die Zusammensetzung: 14,3% CO_2, 28,6% CO, 57,1% H_2. Für die Normal-Druck-Synthese wird das Verhältnis $H_2 : CO = 2$ und für die Mittel-Druck-Synthese auf 1,5 eingestellt, der CO_2-Gehalt wirkt sich bei Kobalt-Kontakten nicht nachteilig aus [51]). Im Großbetrieb richten sich die Darstellungen nach dem Vorbild, wie sie bei der synthetischen Ammoniakgewinnung ausgearbeitet wurden. Da Wassergas zu wasserstoffarm ist, wird Spaltgas durch Umsetzung von Kokereigas mit Wasserdampf bei 1000° erzeugt und mit diesem zum gewünschten Synthesegas gemischt. Nach einem anderen Verfahren wurde das Gas über Eisenoxyd-Chromoxyd-Kontakt bei 450—500° umgesetzt. Die Lurgi (Frankfurt/M.) entwickelte die Druckvergasung, die feinen Koks mit Sauerstoff und Wasserdampf vollständig vergast [52]). In den Vereinigten Staaten versucht man das Verfahren einzuführen, wo Sauerstoff in großen Luftverflüssigungs-Anlagen billig hergestellt wird und Erdgas reichlich zur Verfügung steht.

Vor der Synthese muß das Gas entschwefelt werden, denn m³ darf höchstens 2 mg Schwefel enthalten, sonst wird der Kontakt vergiftet. Die Reinigung erfolgt in 2 Stufen, zuerst werden Schwefelwasserstoff und dann die organischen und ringförmigen Verbindungen entfernt. Den H_2S beseitigt man mit Reinigermasse (Fe_2O_3) oder wie H. H. Storch angibt [53]) nach dem Lützkendorf-Verfahren, wobei er in einer alkalischen Lösung einer organischen Verbindung aufgefangen wird und beim Abtreiben mit Wasserdampf als elementarer Schwefel gewonnen wird. Der organische Schwefel wird beim Durchströmen eines alkalischen Eisenoxyd-Kontakts (Luxmasse mit 33% Soda) bei 180—250° beseitigt, ferner wird er katalytisch oxydiert (Gewerkschaft Victor in Rauxel), daher erhöhen 0,4—0,6% Sauerstoff die Wirkung. Die Harzbildner werden durch Abkühlen oder Aktivkohle vor der Feinreinigung ausgeschieden [30]).

Wasserstoffreiche Gasgemische erfordern eine niedrige Reaktionstemperatur und wasserstoffarme eine hohe, doch wenn das $H_2 : CO$-Verhältnis größer als 2 ist, erscheint der überschüssige Wasserstoff im Abgas der Synthese unverbraucht wieder und oberhalb der optimalen Synthesetemperatur fördert er die Methan-Bildung ($CO + 3\ H_2 = CH_4 + H_2O$). Je wasserstoffreicher das Synthesegas ist, je besser der Kontakt hydriert und je niedriger die Reaktionstemperatur gehalten wird, umso vollständiger gesättigt werden die Kohlenwasserstoffe sein und auch umgekehrt.

Die Strömungsgeschwindigkeit

Je schneller das Gas den Kontaktraum durchströmt, umso weniger Methan wird gebildet, doch dadurch wird die Gasausnützung verschlechtert. Der optimale Kohlenoxyd-Umsatz kann bei erhöhtem Durchsatz nur durch eine Steigerung der Temperatur erzielt werden. Je rascher man die Temperatur erhöht, umso kurzlebiger wird der Kontakt. Als optimale Belastung rechnet man bei 195° 1 Liter Gas pro Stunde auf 1 g Kontakt. Bei kleinerem Durchsatz (0,2 l/h) kommt man der theoretischen Ausbeute (210 g/m³) näher, jedoch wird damit die Ausbeute für den praktischen Betrieb unwirtschaftlich [54]).

Bei der Normal-Druck-Synthese werden die Reaktionskammern mit etwa 1.000 m³/h belastet und pro m³ Synthesegas etwa 150 g Kohlenwasserstoff gewonnen, die sich vom Propan bis zu den Paraffinen mit Molekulargewicht 2.000 erstrecken. Es sind Vorschläge bekannt geworden, die Kammern weniger zu belasten, was durch ein Mehrstufen-Verfahren möglich ist, womit man 10 bis 20% mehr Kohlenwasserstoffe gewinnen kann (Chemische Werke Essener Steinkohle). Dadurch wird das Einsatzgas nach den Umsetzungen nicht durch die Reaktionsprodukte verdünnt und die zuerst gebildeten Kohlenwasserstoffe nicht über den ganzen Kontakt geleitet. In der ersten Stufe hält man den Umsatz von Frischgas unter 50%, und für die weiteren Stufen wird es entweder mit Inerten geschwängert, die jedoch 20% nicht überschreiten sollen, oder es wird mit umgewandeltem Wassergas auf das erforderliche Wasserstoff-Verhältnis eingestellt [55]).

H. H. Storch beschreibt die 3-Stufen-Anlage der Ruhrchemie in Sterkrade-Holten, die nach dem Mittel-Druck-Verfahren arbeitet. In der ersten und zweiten Stufe wird jede Kammer mit etwa 1.000 m³/h bei 180—200° belastet und die Gaskontraktion auf 50% gehalten. In der dritten Stufe wird ein neuer Kontakt eingesetzt und mit 2.000 m³/h/ der Ofen belastet, wobei die Temperatur auf 165 bis 185° gehalten wird. Dadurch wird ein 75%iger Gesamtumsatz erzielt und werden 150 g brauchbare Kohlenwasserstoffe pro m³ Einsatzgas

gewonnen. Das H_2:CO-Verhältnis war für die einzelnen Stufen 1, 4, 1,6 und 1,8. Durch die stufenweise Erhöhung des Wasserstoffverhältnisses wird ein niedrigerer Wasserstoff-Partial-Druck erreicht, was olefinreichere Produkte und eine schwächere Methan-Bildung ergibt. Auf diese Weise konnte die Methan-Bildung auf 10% herabgesetzt werden, während beim einstufigen Normal-Druck-Verfahren niemals unter 14% erzielt wurde[53]).

H. H. Storch lenkte auch die Aufmerksamkeit auf die Entwicklung des Kreislauf-Verfahrens, die sich zwischen 1938—1944 in den deutschen Anlagen vollzogen hat. Danach werden 3 Volumen Endgase der ersten Stufe mit einem Volumen Frischgas in den Kreislauf gebracht und Produktenkondensation eingeschaltet. So konnte auf einer deutschen Versuchsanlage ein 30% höherer Durchsatz erzielt werden, ohne die Ausbeute pro m^3 ($2\,H_2 + CO$) zu verringern. Wenn beim Kreislauf-Verfahren Wassergas ($H_2 + CO$) an Stelle von Synthesegas ($2\,H_2 + CO$) verwendet wurde, erhöhte sich in den flüssigen Fraktionen der Olefingehalt von 20 auf 55%. Wenn Wassergas im ursprünglichen Verfahren ohne Kreislauf verwendet wurde, setzte sich Kohlenstoff ab und verkürzte die Lebensdauer des Kontakts. Die Kreislaufgase erniedrigen den Partialdruck des Kohlenoxyds hinreichend, um die Kohlenstoff-Abscheidung zu vermeiden. Beim Kreislauf-Verfahren ergaben sowohl das Benzin als auch das Gasöl einen hohen motorischen Wert[53]). Bei der Kreislauf-Synthese soll das H_2/CO-Verhältnis der Anfang- und Endgase im gleichen Verhältnis bleiben[56]).

Die Mittel-Druck-Synthese liefert etwa 3-mal mehr Gesamt-Paraffin und 6-mal mehr Hart-Paraffin als das Normal-Druck-Verfahren[57]). Wenn man den Druck von 1 auf 10 at steigert, sollte man erwarten, daß der Umsatz 10-mal erhöht wird, was jedoch nur 5 bis 10% der Fall ist. Diese Reaktions-Verzögerung kann nicht durch die gebildete Paraffinschicht verursacht werden, denn wenn das Synthesegas mit Stickstoff verdünnt wird, fällt auch die Reaktionsgeschwindigkeit. F. Fischer und H. Pichler[54]) sind der Ansicht, daß beim Mittel-Druck-Verfahren das Paraffin immer vorhanden ist und nicht wie beim Normal-Druck-Verfahren die Reaktion hemmt.

Zur Klärung dieser Vorgänge führt Craxford die Ansicht von Roelen an[34]). Danach wird die Hemmung auf die Partialdrucke der Reaktionsprodukte zurückgeführt, die bei gewöhnlichem Druck so hoch sind, daß sie als Dämpfe entweichen und nur das Paraffin zurückbleibt, das oberhalb 450° siedet. Da es aber in geringem Maße gebildet wird, kann die Synthese gewöhnlich 3 Wochen laufen, bis das Paraffin die Poren des Kontaktes verstopft und den Reaktionsgasen den Zutritt zu den Innenflächen des Kontakts versperrt. Jedoch beim Mittel-Druck-Verfahren werden die Katalysator-Körner vom Beginn der Synthese mit einer Paraffinschicht bedeckt und die Reaktionsgase müssen sich im flüssigen Paraffin lösen und durchdiffundieren, um die Kontakt-Oberfläche zu erreichen. Diese Ansicht wurde durch die Beobachtung bestärkt, daß die Synthese bei Kontakten, die in einem befestigten Bett angebracht sind und solchen, die in Öl suspendiert sind, gleich schnell abläuft.

Da das Synthesegas in der Flüssigkeit, die die Kontakt-Oberfläche ausfüllt, gelöst wird, erreichen Wasserstoff und Kohlenoxyd verschieden schnell den Kontakt, weil sie eine unterschiedliche Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit besitzen. Der Wasserstoff wird früher an die Kontakt-Oberfläche gelangen, und das erklärt auch die Tatsache, daß die Mittel-Druck-Synthese besser mit einem Gasverhältnis $H_2/CO = 1{,}5$ als 2 betrieben wird, denn die größere Beweglichkeit des Wasserstoffs kann es bewirken, daß das Synthesegas im Verhältnis $H_2/CO = 2$ den Kontakt erreicht. Darum erfordert die Mittel-Druck-Synthese auch keine Regenerierung durch Lösungsmittel oder Wasserstoff, weil durch diese Behandlung nur das Paraffin entfernt wird, das die Synthese sofort nachbildet[31]). Es wurde auch vorgeschlagen, den Kontakt mit Paraffin zu tränken und das gebildete Paraffin abtropfen zu lassen; dadurch soll die Paraffinbildung beschleunigt werden[58]).

Die Reaktionswärme

An Kobalt-Kontakten läuft die Reaktion $CO + H_2 = (CH_2) + H_2O + 39\text{cal}$ ab. Dabei werden 20% der Wärmeenergie frei, wodurch die Kontakt-Kühlung im technischen Betrieb zur Kernfrage wird. Die Gasmenge, die in einer bestimmten Zeit über einem Kontakt umgesetzt werden kann, hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der sich die Reaktionswärme ableiten läßt. Gute Ausbeuten setzen eine konstante Temperatur voraus. Im industriellen Betrieb werden die Reaktionsräume mit Druckwasser oder Öl umspült[59]).

Es sind Vorschläge bekannt, den Kontakt in öliger Suspension anzubringen, um die Wärmeabfuhr zu erleichtern[25]). Auch Wasser wurde als Kontakt-Träger vorgeschlagen, da seine hohe spezifische Wärme eine gute Kühlung ermöglicht. Damit soll man bei 172° und 8 at Wasserdampfdruck in den Reaktionsprodukten bis 60% Paraffin und bei Ruthenium-Kontakten bis 80—90% gewinnen können[26]). In der Sumpf-Phase ist die Reaktionstemperatur immer etwas höher als im festen Bett, wo die örtlichen Überhitzungen der Messung entgehen.

H. H. Storch erwähnt ein Verfahren der I-G-Farbenindustrie, das in flüssiger Phase noch im Versuchsstadium war. Der Kontakt bestand aus Eisenpulver, das aus Eisenkarbonyl gewonnen wurde und einem hochsiedenden Öl, durch das die Synthesegase perlten. Die Reaktionstemperatur war etwa 300°, dabei wurde ein Dieselöl mit etwa 60—70 Z. Z. und ein Benzin mit etwa 90 O. Z. gewonnen. Er gibt auch ein anderes Entwicklungsverfahren der I-G-Farben an, bei dem das Kühlöl gleichzeitig mit dem Synthesegas über einen Eisen-Aluminium-Kontakt geleitet wurden. Die Kühlung wurde durch den Kreislauf des heißen Öles durch einen Wärmeaustauscher bewirkt[53]).

Die Reaktionskammer

H. H. Storch, der Einblick in die deutsche Industrie gewinnen konnte, beschreibt

die Reaktionskammern als rechtwinklige Stahlkisten mit etwa 8 bis 10 m³ Rauminhalt (450 cm lang, 240 cm hoch, 180 cm tief). In ihnen sind 2 mm dicke Blechtafeln in 7 mm Abstand vertikal angeordnet, und dazwischen ist der Kontakt angebracht[53]). Die Blechtafeln sind von 5 cm (a. D.) dicken Kühlröhren horizontal durchzogen, durch die das Kühlwasser unter Druck fließt und die mit einem Druckwasserdampfkessel verbunden sind[60]). Die Wärme wird hauptsächlich durch das Synthesegas selbst zur Kühlwand geführt, dabei soll die Temperaturspanne zwischen den Kühlröhren und dem Reaktionsgas gering sein. Darum hält es F. Fischer am besten, wenn der Weg vom Kontaktkorn zur Kühlwand weniger als 10 mm beträgt. So liefern Kontaktrohre mit 10 mm Durchmesser weniger Methan als solche mit 15 mm, weil sie besser kühlen.

Bei dem Mittel-Druck-Verfahren wird der Kontakt zwischen zwei konzentrische Röhren gebracht, und in der inneren Röhre fließt das Kühlwasser. Der innere Kontaktring wird mit 24 mm, der äußere mit 44 mm und die Höhe der Röhre mit 450 cm angegeben. Die Reaktionskammer enthält etwa 2000 solche Röhren, die sich in einem Zylinder mit einem Durchmesser von etwa 240 cm befinden und von einem Kühlmittel umspült werden[53]). Es wurde auch vorgeschlagen, die Rohre in Reihen anzuordnen und die Reihen voneinander in genügenden Abstand zu bringen, um die Wärme abzuleiten, aber zwischen den einzelnen Rohren in der Reihe wenig Abstand zu lassen[61]).

Die Synthese-Reaktion

Der tiefere Unterschied der Methan- und der Kohlenwasserstoff-Synthese liegt nach Fischer in zwei verschiedenen katalytischen Reaktionen. Er nimmt an, daß bei der Methan-Synthese als Zwischenprodukt ein Metallhydrid vorliegt, während bei der Kohlenwasserstoff-Synthese ein Metallkarbid nach folgendem Schema beteiligt sei soll:

$$MeC + CO + H_2 = MeC_2 + H_2O$$
$$MeC_2 + H_2 = MeC + (CH_2)$$

Im Synthesebereich findet auch die Nebenreaktion zwischen Kohlenoxyd und Kobalt statt:

$$2\,Co + 2\,CO = Co_2C + CO$$

jedoch läuft diese Reaktion im Temperaturbereich des Kobalt-Kontakts viel langsamer als die Hydrierung des Karbids durch Wasserstoff; bei der höheren Temperatur des Eisen-Katalysators ist dieser Vorgang schon merkbar. Im optimalen Synthesebereich ist die Karbidbildung die schnellste Reaktion, sie läuft sogar rascher als seine Hydrierung durch Wasserstoff. In diesem Bereich findet die Hydrierung erst statt, wenn das Molekül durch Polymerisation die nötige Größe erreicht hat. In Gegenwart von chemisorbiertem Wasserstoff werden die Methylengruppen rascher zu Methan hydriert und die Polymerisation bleibt aus. Nur wenn wenig chemisorbierter Wasserstoff an der Oberfläche ist, verläuft die Karbidbildung schneller als die Reduktion, und die Methylen-Gruppen vereinigen sich zu langen Kohlenwasserstoff-Ketten.

S. R. Craxford erklärt den Polymerisations-Vorgang als einen Gleichgewichtszustand zwischen dem Aufbau der Kohlenwasserstoff-Ketten und deren Zerfall durch Spaltung oder Spalt-Hydrierung. Bei Mangel an Kohlenoxyd, läuft die Spalt-Hydrierung solcher Paraffine, die zuerst aufgebaut wurden, schon bei der Synthese-Temperatur schneller ab als ihr synthetischer Aufbau. Wenn andererseits dem Synthesegas ein Methan-Überschuß zugefügt wird, unterbleibt die Methan-Bildung vollkommen, und ein Teil des Methans reagiert und polymerisiert sich an der Kontakt-Oberfläche zu höheren Kohlenwasserstoffen[35]).

Es werden verschiedene Polymerisations-Theorien vertreten. Nach der einen Vorstellung verankert sich das eine Ende von 2 Kohlenstoff-Atomen an der Kontakt-Oberfläche, und das Wachstum erfolgt durch weiteres Hinzufügen von einer CH_2-Gruppe nach der anderen an der Ankerstelle. Nach der zweiten Vorstellung häufen sich die CH_2-Gruppen an der Kontakt-Oberfläche solange, bis genügend Energie ausgelöst wird, um die Ketten-Verbindung herbeizuführen. Im auslösenden Moment müssen nur genug CH_2-Gruppen an der Oberfläche sein, denn ihre Menge bewirkt die Kettenlänge. Demgegenüber stützt S. R. Craxford seine Ansicht auf das labile Gleichgewicht der stark ungesättigten CH_2-Gruppen. Er sieht in der Anordnung der chemisorbierten CH_2-Gruppen nur einen Übergangszustand zwischen den Einzelgruppen und den vollständig aufgebauten Molekeln. Der chemisorbierte Wasserstoff reißt die Ketten von der Oberfläche, und da bei diesem Vorgang auch Kettenteile abgespalten werden, kann er als Spalt-Hydrierung betrachtet werden[34]).

S. R. Craxford verwendet zur Synthese einmal normalen Wasserstoff neben Kohlenoxyd und in einer anderen Versuchsreihe Para-Wasserstoff. Im normalen Wasserstoff ist das Verhältnis der Para- : Orthoform = 1 : 3, während bei tiefen Temperaturen die Para-Form vorherrscht; die beiden Molekülarten unterscheiden sich nur durch ihr Wärmeleitvermögen. S. R. Craxford leitete normalen Wasserstoff durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Aktivkohle und reicherte so die Para-Form an[62]). Wenn Para-Wasserstoff über Katalysatoren geleitet wird, die den Wasserstoff adsorbieren und damit die Bindung der beiden Atome aufheben, wird das normale Para- : Ortho-Gleichgewicht wieder hergestellt. Die Gleichgewichtseinstellung am Katalysator kann bei Anwesenheit gewisser Stoffe, die die aktiven Kontaktstellen blokkieren, verhindert werden.

S. R. Craxford hat festgestellt, daß beim Überleiten von Para-Wasserstoff (im Gemisch mit CO) über einen normalen Fischer-Katalysator unter gewissen Umständen der Para-Wasserstoff erhalten bleibt, während in anderen Fällen die Umwandlung zum normalen Gleichgewicht eintritt. Der Para-Wasserstoff bleibt bei den optimalen Bedingungen der Kohlenwasserstoff-Synthese erhalten, weil die Konzentration des chemisorbierten atomaren Wasserstoffs an der Oberfläche klein ist und die chemisorbierten Kohlenstoff-Atome von

molekularem Wasserstoff zu CH_2-Gruppen reduziert werden, die sich dann zu höheren Kohlenwasserstoffen polymerisieren. Tritt aber die Ortho-Para-Wasserstoff-Umwandlung ein, so ist die Konzentration der chemisorbierten Wasserstoff-Atome an der Oberfläche beachtlich und die CH_2-Gruppen werden nicht polymerisiert, sondern zu Methan hydriert. Unter diesen Umständen tritt auch die Wassergas-Reaktion hervor und verwandelt das oxydierte Endprodukt vom Wasser in Kohlensäure, was bei Eisen-Kontakten der Fall ist.

S. R. Craxford entwickelt über die Chemisorption folgende Vorstellung. Da das Kobalt im Kontakt nicht als normales Kobalt-Gitter sondern im Silikat-Schicht-Aufbau zugegen ist, spielt auch das gewöhnliche Kobalt-Karbid in der Reaktion keine Rolle. Das Kobalt-Karbid besetzt mit einfachen C-Atomen als Zwischenprodukt die freien Stellen im normalen Kobalt-Gitter, und die Zusammensetzung ist vom Verhältnis der freien Räume zur Anzahl C-Atome abhängig. Die Chemisorption des Kohlenoxyds erfolgt an der Metall-Oberfläche mit einem C-Atom, das am Metall gebunden ist. Das Sauerstoff-Atom des chemisorbierten Moleküls reagiert in einem anderen Kohlenoxyd-Molekül, dadurch wird es entfernt und hinterläßt ein C-Atom an der Metall-Oberfläche. Dieses chemisorbierte C-Atom ist viel aktiver als das gewöhnliche Kohlenstoff-Atom, weil es durch keine C-C-Bindung gehemmt wird. Diese Oberflächen-Karbide reagieren als Einzel-Atome im Kobalt-Karbid schon bei 160° mit Wasserstoff, während sie als gewöhnliche C-Atome auch bei Gegenwart von Metallen erst bei 400° reaktionsfähig werden. Die chemisorbierten C-Atome diffundieren dann ins Kobalt-Gitter und bilden Karbide. Oberhalb 300° verbinden sich die chemisorbierten C-Atome am Kobalt-Kontakt zum C-Gitter, aber in geringem Umfang ist dieser Vorgang schon bei 185° bemerkbar[34]).

Im Synthesebereich hat Kohlenoxyd eine größere Affinität zur Kontakt-Oberfläche als ein anderer Reaktionsteilnehmer. Amerikanische Forscher[63]) gaben zum Synthesegas einen Äthylen-Zusatz und beobachteten, daß es an Co-Cu-Mn-Katalysatoren höhere Kohlenwasserstoffe bildete, jedoch an Fe-Cu-Kontakten als Äthylen im Endgas erschien. S. R. Craxford beobachtete bei Äthylen-Zusatz über Kobalt-Kontakten, daß noch bei 280° höhere Kohlenwasserstoffe gebildet werden, wo ohne Äthylen die Methan-Bildung vorherrscht. Das Äthylen wird als so reaktionsfähig angesehen, daß es chemisorbierten Wasserstoff adsorbiert und seine Anhäufung an der Oberfläche verhindert[62]). Im Bureau of Mines lieferte ein Äthylenzusatz in den Endgasen folgende Verhältnisse von Methan zu Äthan; an aktiviertem Kobalt = 10 : 1, an unaktiviertem Eisen = 4,5 : 1 und an aktiviertem Eisen = 1 : 2[53]). Allerdings muß berücksichtigt werden, daß Fe-Kontakte nicht Wasser sondern Kohlensäure im Endprodukt liefern : $2\,CO + H_2 = (CH_2) + CO_2 + 49$ cal. Es herrscht heute die Ansicht vor, daß die Karbid-Bildung nur bei Eisen-Kontakten eine Rolle spielt, während bei Kobalt- und Nickel-Kontakten das Radikal CHOH auftritt und der Vorgang nach $CHOH + H_2 = H_2O + (CH_2)$ abläuft[64]).

Eisen-Katalysatoren

Das Synthesegas für Fe-Kontakte soll das Verhältnis $H_2 : CO = 0{,}65$ bis 0,7 haben, die Arbeitstemperatur 200 bis 250° und der Arbeitsdruck 10 bis 15 at betragen. Auch bei Fe-Kontakten erscheint Wasser als Oxydationsprodukt im Endgas, wenn sie bei großer Strömungsgeschwindigkeit, geringem CO-Umsatz oder im Kreislauf arbeiten, denn dann entspricht das Verbrauchsverhältnis bei der Synthese der Wassergas-Zusammensetzung $H_2 : CO = 1{,}2$. F. Martin beschreibt die Wasserbildung als einen wahrscheinlich primären Vorgang bei Fe-Kontakten, wie es bei Co-Kontakten der Fall ist und erst sekundär setzt sich das Wasser mit weiterem Kohlenoxyd zu Kohlensäure um[30]). Bei großer Gasgeschwindigkeit wird der gebildete Wasserdampf ständig weggespült und die sekundäre Reaktion gehemmt, doch wird bei einer hohen Strömungsgeschwindigkeit das Gas schlechter ausgenützt, weshalb man in mehreren Stufen oder im Kreislauf arbeiten muß. Diese Arbeitsweise wird von der Tatsache begünstigt, daß der Umsatz am Kontakt weniger absinkt, als die Strömungsgeschwindigkeit steigt. So können 5 bis 50% der Primärprodukte aus Paraffin bestehen, das nur wenig verzweigt ist und sich zur Fettsäure-Oxydation nicht schlechter eignen soll als Paraffin, das an Co-Kontakten gewonnen wurde.

Wie H. H. Storch mitteilt[53]), hält Herbert (Lurgi) die folgende Zusammensetzung für den besten Fe-Kontakt, der in seinem Laboratorium dargestellt wurde: 100 Fe : 25 Cu : 9 Al_2O_3 : 2 K_2O : 30 SiO_4. Man löst Cu- und Aluminium-Nitrat in 10%iger Eisen-Nitrat-Lösung auf, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer 10%igen Sodalösung bei 70°. Dann fügt man rasch die Kieselgur zu, rührt etwa 1 Minute, wäscht bis $P_H = 8$ aus und mit Pottasche-Lösung nach, um der Mischung die nötige Menge beizufügen. Zuerst wird die Masse in der Zentrifuge, dann am Fließband durch ein Luftgebläse und zuletzt bei 100° getrocknet.

Der Katalysator wird am besten in der Anlage 1 bis 4 Stunden lang bei 250—350° mit Wasserstoff bei einer Strömungsgeschwindigkeit von m³/kg Kontakt/h reduziert. Die Reduktion kann auch mit Synthesegas erfolgen. Die Synthese wird bei 180° eingeleitet und in 2 Tagen auf 220° gesteigert, während der Druck bei 20 at gehalten wird. Die Belastung beträgt 100 m³/kg Kontakt/h Frischgas und 300 Kreislaufgas, wobei die Volumkontraktion der Endgase 48% ausmacht. Dieser Kontakt ist in einer Versuchsanlage nicht bis zur Erschöpfung gelaufen, es wird jedoch angenommen, daß seine Lebensdauer etwa 1 Jahr beträgt. Diese Anlage wurde 1938 bei Hoesch-Benzin in Dortmund aufgebaut und bestand aus einem Mittel-Druck-Rohr, das den ringförmigen Kontakt mit 24 mm (i. D.), 44 mm (a. D.) und 5 m Tiefe enthielt. Das Rohr lag in einem Wassermantel, der mit einem Druckkessel verbunden war, um die Synthese-Temperatur regulieren zu können.

H. H. Storch verweist[53]) auf einen Kontakt, der höhere Benzinausbeuten ergab und durch Sättigen einer Luxmasse mit einer Kupfer-Ammonium-Nitrat-Lösung dargestellt wurde. Dieser Kon-

takt ist nicht besonders aktiv, er beansprucht eine hohe Reaktionstemperatur, jedoch liefert er in diesem Bereich verhältnismäßig niedere Fraktionen und weist eine höhere Lebensdauer auf als hochaktive Kontakte, die durch Kohlenstoff-Abscheidung abgestumpft werden. Die Synthese vollzieht sich bei 275° und 20 at. Die Belastung beträgt 100 m³/kg Kontakt/h Frischgas und 300 Kreislaufgas, während die Volumkontraktion der Endgase 50,5% aufweist. Vor dem Kreislauf werden das Paraffin, Öl und Benzin entfernt.

H. H. Storch beschreibt[53]) eine Versuchsanlage der IG-Farbenindustrie, die mit einem gesinterten Fe-Kontakt im Kreislauf gelaufen ist. Für den Kontakt wurde Eisenkarbonyl zersetzt und das Eisenpulver mit einer verdünnten Kalium-Borat-Lösung zu einer Paste verarbeitet. Die geformten und getrockneten Körner wurden von der Synthese in einer Wasserstoff-Atmosphäre einige Stunden lang bei 850° erhitzt und die Reaktion erfolgte bei 320—330°, 20 at und ³/₄ Sekunden Verweilzeit. Die Gase wurden aus der Reaktionskammer durch einen Wärmeaustauscher gekreist, um die Reaktionswärme zu beseitigen. Der Umsatz betrug bei einem Durchlauf etwa 1%, so daß auf etwa 100 Volumen Kreislaufgas ein Volumen Frischgas in die Reaktionskammer eintraten.

Das Gas wurde rasch über den Kontakt geleitet, damit der optimale obere Temperaturbereich (etwa 350°) nicht überschritten werde. Die Reaktionswärme (4000 kg cal/kg Produkt) wurde in einem äußeren Wärmeaustauscher aufgenommen, wobei das Kreislaufgas um 10° abgekühlt wurde. Der Umsatz betrug pro Kreislauf etwa 1%, dieser Verbrauch wurde durch Frischgas ersetzt und die Reaktionsgase durch ein Kondensations- und Produkten-Gewinnungs-System zu einer zweiten Stufe geleitet, die ein Viertel so groß wie die erste Stufe war. Zwischen den beiden Stufen wurde das Gas auf 0° abgekühlt und CO_2 entfernt. Die Ausbeute-Ziffern sind Schätzungen, die auf dem Ergebnis der ersten Stufe beruhen und die einige Monate lang mit 400 l Kontakt und einem Gasverhältnis $H_2 : CO = 0{,}9$ in Betrieb war. Der Umsatz der ersten Stufe betrug 78% und von der zweiten Stufe wurde er auf 13,5% geschätzt. Auf m³ Frischgas wurden 160 g höhere Kohlenwasserstoffe als Äthan gewonnen. Die Leistung betrug 1 kg Produkt/Liter Kontakt/Tag, das ist 8-mal mehr als das Kobalt-Kontakt-Verfahren der Ruhrchemie ergab. Die Produkte waren folgende: 44% hocholefinisches Benzin (75—81 OZ), 11% Dieselöl (47—53 ZZ), 7% C_4 und 8% C_3 (beide 80% ungesättigt), 5% Äthylen, 17% Methan, Äthan, 7% Alkohole (Äthyl- und Propyl-) und 1% Paraffin.

H. H. Storch beschreibt folgenden Kontakt-Versuch[53]), der bei der Braunkohlen-Benzin AG in Schwarzheide-Ruhland ausgeführt wurde. Dort erprobte man 6 verschiedene Katalysatoren in der gewöhnlichen Mittel-Druck-Kammer. Folgende Gesellschaften lieferten die Proben: Kaiser-Wilhelm-Institut, Lurgi, Brabag, IG-Farbenindustrie, Ruhrchemie und Rheinpreußen. Weil der Hauptgrund für die Versuche war, den teueren Kobalt-Kontakt durch das billigere Eisen zu ersetzen, mußten die Bedingungen auf die bestehenden Anlagen eingestellt werden, daher wurde die Höchsttemperatur mit 225° bemessen und der Druck für das Gas 1,25 H_2 + 100 (12% Inerte) auf 10 at begrenzt. Das Synthesegas ergab folgende Zusammensetzung: 6,2% CO_2, 89,2% CO, 48,8% H_2, 2,6% CH_4 und 3,2% N_2.

Auf der Tagung über synthetische Kohlenwasserstoffe in Braunschweig 1948 machte Gehrke auf den hohen Kobalt-Verbrauch aufmerksam, der bei einer Lebensdauer von 4—6 Monaten 4300 Jato betrug. Die Ruhrchemie hatte jährlich 1050 Ofenfüllungen[65]). O. Roelen wies darauf hin, daß der ThO_2-Verbrauch eine Jahresproduktion der Welt überschreitet[66]). So ist eine gute Regenerierung des Kobalt-Kontaktes oder sein Ersatz durch Eisen höchst wichtig.

Der Versuch sollte 3 Monate dauern. Die Temperaturen und die Belastungen wurden von den einzelnen Anlagenleitern so gewählt, daß die höchste Ausbeute und Lebensdauer erreicht werden sollte. Nach zwei Wochen zeigten alle Anlagen 200° an und die Belastungen waren im Bereich 105—110 m³/Liter Kontakt/h Gas.

Nur 3 Anlagen konnten 90 Tage hindurch mit einer Kontaktfüllung arbeiten, weil die anderen verkokst wurden und neu gefüllt werden mußten (Rheinpreußen 4-mal). Die Vorschriften für die Zubereitung des Katalysators sind nur vom Kaiser-Wilhelm-Institut bekannt. Das Eisen wurde aus einer verdünnten, kochenden Nitrat-Lösung durch eine kochende Soda-Lösung gefällt. Vor der Fällung wurde 1% Kupfer (auf Fe bezogen) der Eisen-Lösung zugefügt. Der Niederschlag wurde mit heißem destilliertem Wasser ausgewaschen, bis er frei von Alkali war. Dann wurde mit destilliertem Wasser eine Paste bereitet und eine Pottasche-Lösung (1% Pottasche auf Fe bezogen) mit der Paste vermischt. Die Paste wurde am Wasserbad eingedickt, bei 105° im Ofen getrocknet und nach dem Trocknen zu 2 mm langen Körnern geformt.

Der Kontakt wurde folgendermaßen vorbehandelt: Ein wasserstoffreies Gas (2 H_2 + 1 CO) wurde 24 Stunden lang bei 1/10 at und 325° (8 l Gas/h/10 g Fe) über den Kontakt geleitet. Dann wurde der Kontakt mit Paraffin getränkt, um ihn vor Oxydation zu schützen, und unter wenig Luft zutritt in den Reaktionsraum gebracht.

Als die Synthese begann, war der Kontakt bei 185—190° sehr aktiv, und um einen guten Umsatz in den 3 Monaten zu sichern, wurde die Temperatur stufenweise von 195 auf 224° erhoben; der Hauptvorgang geschah zwischen 215 und 220°.

Wahrscheinlich wurde der Kontakt der Ruhrchemie folgendermaßen erzeugt: Berechnete Mengen Eisen- und Kupferspäne und Kalziumkarbonat wurden in Salpetersäure gelöst, damit die Lösung in Gramm pro Liter 115—125 Fe, 5—7 Cu, 11 bis 13 CaO und keine Salpetersäure enthielt. Das Eisen befand sich teilweise im Ferro-Zustand, und vor der Fällung wurde mit destilliertem Wasser verdünnt, um den Eisengehalt auf 36 bis 55 g/l herunterzudrücken. Die Lösung wurde auf 98° erhitzt und unter Rühren in eine kochende Soda-Lösung von 90 bis 100 g/l eingegossen. Die Soda-Menge wurde so bemessen, daß nach der Fällung der P_H-Wert 6,8 war. Dann wurden auf 100 Teile Eisen 30 Teile Kieselgur der Mischung zugefügt. Die ganze Fällungszeit sollte 5 Minuten nicht überschreiten. Die Mischung wurde rasch filtriert und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis der Filterkuchen 0,5% Natrium-Nitrat (auf Fe bezogen) enthielt. Weiteres Waschen ist nicht erwünscht, weil Kalziumkarbonat verloren geht. Es

genügen etwa 200 bis 220 m³ Waschwasser auf die Tonne Eisen. Darauf wurde der Filterkuchen wieder geknetet und so viel KOH hinzugefügt, daß 3,0 bis 3,5 g KOH auf 100 g Fe zurückgehalten wurden. Dieser Zustand wurde erreicht, wenn der KOH-Gehalt der Mutterlauge etwa 6 g/l war. Nach dem Sättigen wird der Filterkuchen filtriert und bei 110° getrocknet. So erhält der Katalysator die Zusammensetzung Fe : Cu: Kieselgur = 10 : 5 : 10 : 30.

Der Kontakt der IG-Farbenindustrie wurde wahrscheinlich aus geschmolzenem oder gesintertem Fe_3O_4, das 2% Al_2O_3 + CaO und 1% K_2CO_3 enthielt, dargestellt. Die Kontakte von Lurgi, Brabag, Ruhrchemie und Rheinpreußen wurden wahrscheinlich aus Nitrat-Lösungen gefällt. Im Rheinpreußen-Kontakt dürften die 35% $CaCO_3$ für die verhältnismäßig schnelle Kohlenstoff-Bildung verantwortlich sein. Die Kieselerde und die Kieselgur im Kontakt der Lurgi und Ruhrchemie verursachten eine kurze Lebensdauer.

Das Umsatz-Verhältnis CO/H_2 zeigt, daß 50% und mehr Sauerstoff als Wasser erscheinen. Das ist viel höher als die Wasserausbeuten in den Laboratoriumsberichten des Bureau of Mines und des Kaiser-Wilhelm-Instituts angegeben werden.

Die Ausbeuten der Lurgi ergaben etwa 20% weniger flüssige Produkte, als sie das Mittel-Druck-Verfahren mit Co-Kontakten liefert. Die höchsten Paraffinausbeuten zeigten die Kontakte der Lurgi und Brabag, während der von Rheinpreußen das wenigste Paraffin abwarf. Alle Kontakte ergaben weniger Dieselöl als Benzin[58]).

Die Formierung der Eisen-Kontakte

Die Fe-Kontakte besitzen nicht gleich ihre volle Wirksamkeit, sie müssen erst vorbehandelt werden, und diese Behandlung heißt Formierung. Sie kann wie beim Kobalt-Kontakt durch Wasserstoff oder durch Synthesegas vollzogen werden. Es sind viele Vorschläge gemacht worden, die Formierung wirksam zu gestalten.

Nach einem Vorschlag der Brabag soll eine hohe Paraffin-Ausbeute erzielt werden, wenn der alkalisierte Kontakt (Fe : Cu : Mn = 55 : 11 : 2,75) bei 350° 16 Stunden lang im Luftstrom, darauf 24 Stunden lang bei 1 at mit Synthesegas ($H_2/CO = 0{,}6$) behandelt und dann auf den gewünschten Druck umgeschaltet wird[67]). Kupferarme Kontakte (weniger als 0,5% Cu) können nach einem Vorschlag der Rheinpreußen mit CO_2-freiem und CO-armem (unter 45%) Gas bei gewöhnlichem Druck formiert und nach der vollen Wirksamkeit auf höheren Druck und CO_2- und CO-reiches (bis 60%) Gas umgeschaltet werden[68]). Eine bessere Wirksamkeit soll auch erzielt werden, wenn weniger als 40% der reduzierbaren Eisenmenge als metallisches Eisen vorliegen[69]). Ein Wasserglas-Zusatz soll im Synthese-Bereich 200—250° zu einer schwachen Methan-Bildung und zu einer hohen Paraffin-Ausbeute führen[70]). Von F. Fischer und H. Pichler ist erkannt worden, daß Kohlensäure bei der Formierung der Eisen-Kontakte stört, weil Eisen-Karbide entstehen, die nicht aktiv sind, während sie bei der Synthese unter Druck bis zu 60% unschädlich sein soll. Daher formierten sie mit reinem Kohlenoxyd, um die Kohlensäure auszuschalten, bei 230—350° unterhalb 1 at[71]). Die wirksamen Kontakte enthalten wahrscheinlich instabile Eisenkarbide.

H. H. Storch führt Versuche von F. Fischer und Merkel (Kaiser-Wilhelm-Institut) an, die zeigten, daß eine weitgehende Umwandlung der Eisen-Kontakte in Fe_2C hochaktive Katalysatoren hervorruft. So werden gefällte Eisen-Kontakte bei 325° in CO-Atmosphäre von 1/10 at umgewandelt. Dadurch enthalten sie höchstens 4,6% karbidischen Kohlenstoff, was die beste Aktivität und Lebensdauer für die Synthese bei 235° und 15 at sichert. Der karbidische Kohlenstoff-Gehalt fiel in den ersten Tagen der Synthese auf 3,5%, dann blieb er jedoch Monate lang konstant. Der Sauerstoff-Gehalt im Kontakt stieg in 112 Betriebstagen von 0,6 auf 1,6%. In Betriebsperioden von 550 Tagen, wobei die Temperatur von 210 auf 285° anstieg, fiel der karbidische Kohlenstoff-Gehalt auf 1%, während der Sauerstoff-Gehalt auf 20% und der freie Kohlenstoff auf 8% anstieg. Ein hohes H_2/CO-Verhältnis des Synthesegases verzögert die Kohlenstoff-Bildung, während sie ein alkalireicher Kontakt fördert[53]).

H. H. Storch weist darauf hin, daß bei der Kohlenstoff-Bildung an Eisen- und Kupfer-Eisen-Kontakten nach der Gleichung $2\,CO = CO_2 + C$ weder eisenfreie noch kupferfreie Abscheidungen erhalten werden können. Dies zeigt an, daß der Kohlenstoff im Kristallgitter des Katalysators abgeschieden wird und die Kohlenstoff-Bildung über das Eisenkarbid verläuft, weil niemals kupferfreie Kohlenstoff-Abscheidungen zu erhalten sind, was den Vorgang über das Eisen-Karbonyl nicht erklären läßt. Der karbidische Kohlenstoff diffundiert schnell durch das Kristall-Gitter, darauf zersetzt er sich rasch zu elementarem Kohlenstoff und sprengt den Gitter-Aufbau[53]).

H. H. Storch gibt an, daß nicht jeder Eisen-Kontakt katalytisch wirksam ist, der Eisenkarbid enthält. Eisenkarbid vom Curie-Punkt 265° wird fast nur bei der Behandlung des gefällten, nicht reduzierten Eisen-Kontakts mit Kohlenoxyd bei $^1/_{10}$ at Druck und 325° gebildet. Dieses Karbid wird nur sehr langsam mit reinem Wasserstoff bei 325° reduziert. Ein Kupfer-Aktivator beschleunigt die Eisen-Karbid-Bildung. Es scheint aber noch ein anderes Eisen-Karbid vom Curie-Punkt 380° vorzukommen, das bei der Behandlung von einem reduzierten Eisen-Kontakt mit Kohlenoxyd bei 220° erhalten wird. Der zuletzt genannte Kontakt ist für die Kohlenwasserstoff-Synthese wenig aktiv. Jedoch beide Kontakte werden in Zementit

(Fe_3C) umgewandelt, wenn sie über 300° erhitzt werden. In solchen gefällten Kontakten, die nicht vorbehandelt wurden und gleich für die Synthese bei 235° und 15 at verwendet wurden, stieg der Eisenkarbid-Gehalt langsam an. So wurde in der Synthese nach 120 Stunden die höchste Aktivität erreicht, und das Verhältnis stellte sich folgendermaßen ein: $Fe_2C:Fe_3O_4 = 3:4$.

Der Eisen-Kontakt erzeugt mehr sauerstoffhaltige Verbindungen und Alkohole als der Kobalt-Kontakt. Das kann durch das wasserstoffärmere Synthesegas verursacht werden, jedoch werden ihm auch andere Aktivatoren zugesetzt, wodurch von den Primärprodukten bis 60% Alkohole sein können, wenn man Ceroxyd oder Vanadiumoxyd zusetzt und bei höherem Druck arbeitet. F. Martin weist darauf hin, daß der Eisen-Kontakt mehr Iso-Verbindungen erzeugt als der Kobalt-Kontakt, besonders wenn er so stark aktiviert ist, daß bei gewöhnlichem Druck, mit Wassergas und hoher Strömungsgeschwindigkeit die Synthese ermöglicht wird (H. Kölbel, Rheinpreußen). Eisen-Kontakte können durch eine Alkalisierung so ausgerichtet werden, daß die Hartparaffin-Bildung bis auf 80% der Primärprodukte ansteigt[80]).

Die vorstehende zusammenfassende Musterung neuerer Arbeiten für die Fischer-Tropsch-Synthese, vornehmlich in dem amerikanischen und englischen Schrifttum, wo zuerst Berichte über die deutschen technischen Erkenntnisse veröffentlicht wurden, sowie die Sichtung der entsprechenden deutschen Patentliteratur ergab, daß Aussichten zur Bildung von Kohlenwasserstoffen, die sich zur Fettsäure-Herstellung durch Oxydation besonders eignen müßten, vorhanden sind. Allerdings läuft diese Bildung auf Kosten der Ausbeute von Treibstoffen. Durch Anwendung hohen Druckes, durch den Einsatz neuer Katalysatoren entstehen an sich höhermolekulare Paraffine, die bisher zur Paraffin-Oxydation nicht verwendet worden sind. Es kann zur Zeit noch nicht vorausgesagt werden, wie bei Einsatz solcher Paraffine die Oxydation verläuft.

Gemischte Synthesen

Die bisher geschilderten Verfahren liefern wie gezeigt als Hauptprodukt Kohlenwasserstoffe, doch können die Reaktions-Bedingungen auch so eingestellt werden, daß die Kohlenwasserstoff-Synthese ein Nebenerzeugnis wird und andere organische Verbindungen, insbesondere auch sauerstoffhaltige, immer mehr hervortreten.

Das Synol-Verfahren

Die Kohlenwasserstoff-Synthesen setzen etwa 80% des Kohlenstoffs aus dem Synthesegas in verwertbare Produkte um, was einen hohen Wasserstoff-Verbrauch erfordert. Dagegen wird in der Methanol-Synthese der IG-Farbenindustrie[72]), die bei 200 at und mit Chromoxyd-Zinkoxyd-Katalysatoren arbeitet, das Gesamt-Gas nach $CO + 2\,H_2 = CH_3OH$ umgesetzt. Zwischen diesen Synthesen liegt das Synol-Verfahren, was die Endprodukte anbelangt, denn es liefert etwa 12% mehr organische Verbindungen als die Kohlenwasserstoff-Synthese[73]).

H. H. Storch gibt folgende Arbeitsbedingungen an: Das Synthesegas 1 Co + 0,8 H_2 + 20 bis 50 Volumen Kreislaufgas wurden bei 18 bis 25 at und 190 bis 200° über einen Eisen-Schmelzkontakt (97% Fe_3O_4, 2,5% Al_2O_3, 0,5% K_2O) geleitet. Der Kontakt wurde 50 Stunden lang bei 450° im Wasserstoffstrom (2000 Vol./h/Vol. Kontakt) reduziert. Der Kontakt wurde durch CO_2 vor Luftzutritt geschützt.

H. H. Storch berichtet[58]) von 25 Versuchsanlagen (0,2 bis 36 l Kontakt), die in Betrieb waren, um das Mehrstufen- und das Kreislauf-Verfahren zu erproben. Eine 4-Stufen-Anlage mit 100 l Kontakt-Fassungsraum, die 3 bis 5 Tonnen flüssige Produkte im Monat erzeugte, war 9 Monate lang im Betrieb. Der Kontakt war in 14 mm, (i. D.) Rohren untergebracht und der Mittelpunkt des einen Rohrs befand sich 26 mm vom Mittelpunkt des anderen. Die Entwicklungsarbeiten ließen folgende Betriebsbedingungen an einer 2-stufigen Anlage als günstig erscheinen: In der ersten Stufe: Synthesegas: 20 bis 50 Volumen Kreislaufgas auf 1 Volumen Frischgas (1 CO : 0,8 H_2); Belastung: 2500 bis 5500 Volumen Totalgas auf 1 Volumen Kontakt pro Stunde; Temperatur: anfangs 185°, nach 3 Monaten 195° und nach 9 Monaten 225°; Druck: 20 at. Nach dem Reaktionsraum durchströmen die Gase und Dämpfe einen Heißabscheider, wo das Paraffin entnommen wird; dann einen Kaltabscheider, wo die Alkohole und flüssigen Kohlenwasserstoffe entfernt werden, und schließlich einen Kreislauf-Gas-Erhitzer zum Reaktionsraum zurück. Ein Teil des Kreislauf-Gases wurde in die zweite Stufe gebracht, deren Fließdiagramm so wie in der ersten Stufe abläuft, nur daß als Frischgas das Kreislauf-Gas der ersten Stufe genommen wird, und daß etwa ein Drittel vom Kreislauf-Gas der zweiten Stufe nach dem Kaltabscheider durch Holzkohle gereinigt und in die Heizgas-Leitung geführt wird. In der ersten Stufe beträgt der Umsatz des Synthesegases 65% und in der zweiten 25%. Gerade über den Heiß-Paraffin-Abscheidern muß Alkali zugesetzt werden, um Korrosion zu vermeiden. Die Kohlenstoff-Abscheidung in den Reaktionsrohren bereitete Betriebsschwierigkeiten.

Wenn der Synol-Kontakt bei 300—320° gebraucht wird, liefert er hauptsächlich Kohlenwasserstoffe und nur 5—10% Alkohole, während beim Synol-Verfahren mit einem Kreislauf-Verhältnis von etwa 100 und Gas-Trocknung in jedem Kreislauf 70% in Alko-

hole umgesetzt werden. Der Gesamtumsatz beträgt 90%, daraus entfallen 20% auf Kohlenwasserstoffe, wobei wenig CO_2 gebildet wird. Es scheint, daß im Temperaturbereich 190—325° und 20 at an Fe-Kontakten die geradkettigen Alkohole vor den Olefinen gebildet werden.

Das Oxo-Verfahren

Das Verfahren beruht auf einer Umwandlung von Olefinen mit Kohlenoxyd und Wasserstoff zu Aldehyden, die nachträglich zu Alkoholen reduziert werden:

$$R\text{–}CH{=}CH_2 + CO + H_2 \rightarrow R\text{–}\underset{\displaystyle O{=}C\text{–}H}{\underset{|}{CH}}\text{–}CH_3 + H_2 \rightarrow R\text{–}\underset{\displaystyle CH_2OH}{\underset{|}{CH}}\text{–}CH_3$$

Die Grundreaktion wurde von der Ruhrchemie[74]) entdeckt, und aus der Zusammenarbeit mit der IG-Farbenindustrie entwickelte sich ein großtechnisches Verfahren.

H. H. Storch beschreibt das Verfahren folgendermaßen:[53]) flüssiges Olefin wird mit 3 bis 5% Co-ThO_2-MgO-Kieselgur-Kontakt neben Gas (1 H_2 + 1 CO, etwa 0,2 m³/1 Olefin) durch einen Vorwärmer (150—160°) in den Reaktionsraum bei 200 at gepumpt. Der Reaktionsraum ist 8 m hoch und 20 cm im Durchmesser (i. D.) und enthält Rohre mit den Durchmessern 21 mm (a. D.) und 17 mm (i. D.), die mit einem Wassermantel verbunden sind, der den Reaktionsraum umgibt. Der zweite Reaktionsraum ist neben dem ersten und enthält einige Prallstücke aber keine Kühlrohre, und die gleiche Gasmenge (0,2 m³/1 Olefin) wird in ihn gepumpt. Mit dem Überschuß H_2 + CO wird die Mischung im Reaktionsraum gerührt. Äthylen und Propylen reagieren in flüssiger Lösung sofort. Die Verweilzeit beträgt 20 Minuten. Der größte Teil des Kontaktes wird herausfiltriert und in Kreislauf gebracht. Der Umsatz beträgt im ersten Reaktionsraum 70% und im zweiten 30%. Das Reaktionsprodukt besteht aus 80% Alkoholen. Es ist nicht gut, die Aldehyde von der ersten Stufe zu isolieren, und man hält es vorteilhaft, die entsprechenden Alkohole der zweiten Stufe zu dehydrieren.

Da die Hydrierung der Aldehyde durch Kohlenoxyd verzögert wird, muß das Produkt der ersten Stufe auf gewöhnlichen Druck gebracht werden. Die zweite Stufe wird mit Wasserstoff bei 170 bis 195° und 20 at behandelt. In der zweiten Stufe kann entweder Fischer-Tropsch Kobalt-Kontakt von der ersten Stufe oder Kupfer-Chromat verwendet werden. Wenn der erste gebraucht wird, bildet sich Kohlenoxyd durch Zersetzen von Kobalt-Karbonyl, und das Endgas wird über einen Eisen-Kontakt bei 250° geleitet, um das Kohlenoxyd in Methan zu verwandeln, das bis zu einer Konzentration von 10% nicht stört. Sonst läuft die zweite Stufe wie die erste. Die erste Stufe wird von Schwefel-Verbindungen nicht beeinflußt, jedoch die zweite ist dagegen empfindlich, und wenn Schwefel-Verbindungen zugegen sind, müssen Kontakte (wie Nickel und Wolframsulfid-Mischungen) verwendet werden.

Wahrscheinlich vollzieht sich in der ersten Stufe eine gleichmäßige katalytische Reaktion, die entweder Kobalt-Karbonyl oder Kobalt-Hydrokarbonyl als Kontakt hat. Diese Annahme wird durch die Schwefelempfindlichkeit gestützt und durch die Tatsache, daß alle feinverteilten, reaktionfähigen Kobalt-Verbindungen verwendet werden können.

Die erzeugten Aldehyde und Alkohole bilden eine Mischung von Verbindungen mit gerader und verzweigter Kette. Dies ist nicht allein auf Isomerisation der Olefine unter den Bedingungen des Verfahrens zurückzuführen. Es ist bezeichnend, daß Nickel-Karbonyl nicht gleich die olefinischen Doppelbindungen unter den Bedingungen des Oxo-Verfahrens ändert, denn Nickel-Verbindungen sind schwache Kontakte für das Verfahren. Von Iso-Okten erhält man 32% n-Nonyl-Alkohol und von Propylen 50% n-Butyl-Alkohol, aber der Rest des Produktes sind Iso-Alkohole. Im allgemeinen erhält man 60% Iso-Alkohole, wenn man α-Olefine als Rohmaterial benützt. Die Synthese findet nur statt, wenn ein labiles Wasserstoff-Atom im olefinischen Reaktionsteilnehmer zugegen ist; an Diolefinen wird nur eine Bindung angegriffen.

Es ist möglich, daß sich an den Kontakt-Oberflächen bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen und Alkoholen durch das Fischer-Tropsch- und das Synol-Verfahren eine ähnliche Reaktion abspielt, wie sie beim Oxo-Verfahren auftritt, weil etwa 10% verzweigte Kohlenwasserstoffe und Iso-Alkohole gewonnen werden. H. Pichler weist darauf hin, daß der optimale Druck bei der Synthese in folgender Reihenfolge wächst: Nickel, Kobalt, Eisen, Ruthenium und in gleichem Sinne wächst auch die Schwierigkeit der Metall-Karbonyl-Bildung.

Die Iso-Paraffin-Synthese, die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung studiert wurde, ist mit der Synthese höherer Alkohole mehr verwandt, wo schwer reduzierbare Oxyde und Alkali als Kontakte benützt werden, als mit dem eigentlichen Fischer-Tropsch-Verfahren. ThO_2, ZnO und Al_2O_3 oder Mischungen von diesen sind Kontakte, welche die Iso-Paraffin-Synthese fördern. Die Synthese-Temperatur liegt dann bei etwa 450° und der Druck bei 300 at oder höher für das Gas 1 CO + 0,85 H_2. Mit einem Kontakt von ThO_2, 20% Al_2O_3 und 3% Pottasche bei 300 at, 400—450° und 1000 Volumen Synthesegas auf 1 Volumen Kontakt wurde ein 70proz. Umsatz erreicht. Auf m³ Synthesegas wurden folgende Ausbeuten in Gramm erzielt:

flüssige Kohlenwasserstoffe		42
Iso—C_4	„	51
n—C_4	„	7
C_3	„	18
C_2	„	6
CH_4	„	12
Wasserlösliche Alkohole		4
Öllösliche Alkohole		2

Der Olefin- und Aromaten-Gehalt stieg in den höheren Fraktionen immer mehr an. So enthielt die Fraktion 65—95° 25% Olefine und keine Aromaten und die Fraktion 175—195° 62% Olefine und 31% Aromaten.

Nach der Sättigung der Olefine und Aromaten durch eine katalytische Hoch-Druck-Hydrierung bei tiefer Temperatur enthielt das Produkt: 34% C_5, 21% C_6, 10% C_7, 5% C_8, 19% Naphthene, 11% höhersiedende Kohlenwasserstoffe. Die C_5-Fraktion bestand zu 91% aus 2-Methylbutan und 9% n-Pentan. Die C_6-Fraktion bestand zu 3% aus 2,2-Dimethylbutan, 47% aus 2,3-Dimethylbutan, 31% aus 2-Methylpentan, 16% aus 3-Methylpentan und 3% Methylzyklopentan; n-Hexan wurde nicht gefunden.

Die Hoch-Druck-Paraffin-Synthese

Bei der Mittel-Druck-Synthese hängt die Paraffin-Ausbeute vom Katalysator ab und kann bei alkalisierten Fe-Kontakten bis 80% betragen. Die Paraffin-Synthese kann aber auch bei 30—100 at und 150—280° durchgeführt werden, wenn Ruthenium als Kontakt gewählt wird, wobei bis 65% Paraffin entstehen[75]). Die Synthese wurde mit Ruthenium-Kontakten sogar bei 1000 at ausgeführt und dabei wurden 75% der Produkte als Paraffin erhalten[76]).

Bei der Mittel- und Hoch-Druck-Synthese werden aber Paraffine mit dem Molekulargewicht von 2000 bis 8000 erhalten[77]) und diese verhalten sich so wie das bei der Normal-Druck-Synthese im Kontakt abgeschiedene Hart-Paraffin[78]). Am Ruthenium-Kontakt wurden aus m^3 Synthesegas 140—150 g flüssige und feste Produkte gewonnen, davon bestanden 100 g aus Paraffinen mit Schmelzpunkt 118—119°. Sie verursachen bei der Oxydation zu Fettsäuren Schwierigkeiten, und es werden weitere Arbeiten nötig sein, um diese Umwandlung beherrschen zu lernen.

Zusammenfassung

Es werden ein Gesamtüberblick über die Fischer-Tropsch-Synthese gegeben und die besonderen Reaktionsbedingungen beschrieben, die eine Paraffin-Bildung bei der Synthese begünstigen. Im Zusammenhang damit werden die physiologischen Wirkungen der Iso-Verbindungen erörtert und es wird gezeigt, daß durch die Wahl des Katalysators und der Druckbedingungen Möglichkeiten sich eröffnen, die Synthese von Treibstoffen zu Gunsten der Synthese fester Paraffine zurückzudrängen. Im Anschluß daran wird noch über die bisher bekanntgewordenen technischen Versuche und die bisherigen Forschungsergebnisse des Synol-Verfahrens, des Oxo-Verfahrens und der Hoch-Druck-Paraffin-Synthese berichtet.

Literatur

[1]) Wachs, W. und Reitstötter, J., Ang. Chem. **20**, 61 (1948).
[2]) Geist, G., Süddtsch. Apoth.-Ztg. **87**, 40 (1947); **87**, 128 (1947). — Scheunert, A., Süddtsch. Apoth.-Ztg. **87**, 126 (1947). — Pardun, H., Süddtsch. Apoth.-Ztg. **87**, 218 (1947). — Pardun, H., Seifen, Fette, Öle, Wachse, **74**, 25 (1948); **74**, 49 (1948). — Kuchinka, R., Die Pharmazie **3**, 439 (1948). — Westdtsch. Wirtschaftsztg., Handelsblatt **1**, 33 (1946).
[3]) Lennartz, T., Chemiker-Ztg. **69**, 4 (1945). — I-G-Farben, D.R.P. 740, 292 (1943).
[4]) Schiller, G., Z. Lebensmittel-Untersuchung u. Forschg. **88**, 174 (1948).
[5]) Appel, H., Böhm, H., Keil, W. und Schiller, G., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **282**, 220 (1947).
[6]) Die Zeit, Hamburg, 10. Februar **1949**, S. 7 und 9.
[7]) Schaarschmidt, A. und Marder, M., Ang. Chem. **46**, 151 (1933).
[8]) Flößner, O., Die Ernährung **8**, 89 (1943); Ang. Chem. **51**, 413 (1938).
[9]) Flößner, O., Synthetische Fette (Leipzig 1948).
[10]) Keil, W., Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem. **274**, 175 (1942). — Keil, W. und Schiller, G., Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem. **282**, 135 (1947).
[11]) Keil, W., Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem. **276**, 26 (1942).
[12]) Keil, W., Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem. **282**, 137 (1947).
[13]) Thomas, K. und Weitzel, G., Dtsch. med. Wschr. **71**, 18 (1946); Hoppe-Seylers, Z. physiol. Chem. **282**, 180 (1947).
[14]) Thomas, K. und Weitzel, G. Süddtsch. Apoth.-Ztg. **87**, 257 (1947).
[15]) IG-Farben, D.R.P. 744136 (1940), Erf. Keunecke, E., Kürzinger, A. und Weiß, B.
[16]) IG-Farben, D.R.P. 740204 (1939), Erf. Keunecke, E. und Kürzinger, A.
[17]) Mannes, L., Die Chemie **57**, 6 (1944).
[18]) Fischer, F. und Tropsch, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 830, 832, 923 (1926); Brennstoff-Chem. **7**, 97 (1926). — D.R.P. 484 337 (1929), Erf. Fischer, F. und Tropsch H.
[19]) Fischer, F. und Tropsch, H., Brennstoff-Chem. **9**, 21 (1928); **10**, 337 (1929).
[20]) Fischer, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 56 (1938). — Martin, F., Öl und Kohle **13**, 691 (1937); Chem. Fabrik **12**, 233 (1939).
[21]) Scheer, W., Öl und Kohle **24**, 691 (1942). — Der Petroleum-Ingenieur (Berlin 1949) im Druck. — Riediger, B., Brennstoffe, Kraftstoffe, Schmierstoffe (Berlin 1949).

[22]) Koch, H. und Hilberath, F., Brennstoff-Chem. **22**, 135 (1941). — Koch, H. und Billig, R. Brennstoff-Chem. **21**, 137 (1940). — v. Weber, U., Ang. Chem. **52**, 607 (1939).
[23]) Martin, F., Fette und Seifen **48**, 395 (1941).
[24]) Fischer, F., Brennstoff-Chem. **16**, 1 (1935).
[25]) Fischer, F. und Küster, H., Brennstoff-Chem. **14**, 3 (1933).
[26]) D. R. P. 716 853 (1942), Erf. Fischer, F. und Pichler, H.
[27]) Anderson, R. B., Hall, W. K. und Hofer, L. J. E., J. Amer. chem. Soc. **70**, 2465 (1948).
[28]) Fischer, F. und Tropsch, H., Brennstoff-Chem. **4**, 276 (1923).
[29]) Fischer, F., Brennstoff-Chem. **11**, 489 (1930).
[30]) Martin, F., Erdöl und Kohle **1**, 26 (1948).
[31]) Thau, A., Öl und Kohle **13**, 350 (1937). — Fischer, F. und Meyer K., Brennstoff-Chem. **12**, 225 (1931). — D. R. P. 571 898 (1933), Erf. Fischer, F.
[32]) Ind. Engng. Chem. **40**, 560 (1948).
[33]) Fischer, F. und Peters, K., Brennstoff-Chem. **12**, 286 (1931).
[34]) Craxford, S. R., J. S. C. J. **66**, 440 (1947).
[35]) Kenji Fujimura, J. Soc. Chem. Ind., Japan **34**, 628 (1931); **35**, 179 (1932); C. II. 2873 (1938); C. II. 4414 (1939).
[36]) Chem. Abstr. **41**, 4634 (1947); Internat. Koolwaterstoffen Synthese Maatschappij. Dutch 57692 (1946).
[37]) Chem. Abstr. **42**, 5643 (1948).
[38]) Fischer, F. und Koch, H., Brennstoff-Chem. **13**, 61 (1932).
[39]) Raney, M., J. Amer. chem. Soc. **54**, 4116 (1932). — Fischer, F. und Meyer, K., Brennstoff-Chem. **15**, 84 (1934).
[40]) Fischer, F. und Meyer, K., Brennstoff-Chem. **12**, 225 (1931).
[41]) Anderson, R. B. und Hall, W. K., Bureau of Mines 2 E, 9/40.
[42]) Hofer, L. J. E. und Peebles, W. C., Bureau of Mines 1 E, 9/15.
[43]) Ruhrchemie, D. R. P. 720 107 (1942), Erf. Martin, F. und Johswig, F.
[44]) Brabag, D. R. P. 728 766 (1942), Erf. Sauter, Schwarzheide.
[45]) Brabag, D. R. P. 710 963 (1941), Erf. Braune, W. und Schaefer, H.
[46]) Brabag, D. R. P. 732 684 (1943), Erf. Schaefer und Lorenz.
[47]) Herington, E. F. G. und Woodward, L. A., Brennstoff-Chem. **20**, 319 (1939).
[48]) Ruhrchemie, D. R. P. 722 706 (1942), Erf. Roelen, O., Heckel, H. und Hanisch, F.
[49]) Ruhrchemie, D. R. P. 701 846 (1941), Oberhausen-Holten.
[50]) Ruhrchemie, D. R. P. 748 374 (1944), Erf. Roelen, O., Heckel, H. und Hanisch F.
[51]) Fischer, F. und Pichler, H., Brennstoff-Chem. **14**, 30 (1933).
[52]) Newman, L. L., Ind. Engng. Chem. **40**, 559 (1948). — Wright, C. C., Barday, K. M. und Mitchell, R. F., Ind. Engng. Chem. **40**, 592 (1948).
[53]) Storch, H. H., Chem. Eng. Progr. **44**, 469 (1948).
[54]) Fischer, F. und Pichler, H., Brennstoff-Chem. **20**, 221 (1939).
[55]) Fischer, F. und Pichler, H. Brennstoff-Chem. **17**, 24 (1936).
[56]) Ruhrchemie, Oberhausen-Holten, D. R. P. 744 184 (1944), Erf. Alberts, L., Feißt, W.
[57]) Fischer, F., Brennstoff-Chem. **16**, 1 (1935).
[58]) D. R. P. 731 295 (1943), Studien- und Verwertungs-G. m. b. H., Mühlheim.
[59]) Müller-Graf, Kurzes Lehrbuch d. techn. Brennstoffe (Wien 1939). — Wizinger, Kohle, Luft und Wasser (Stuttgart 1939).
[60]) D. R. P. 672 731 (1939), Studien- und Verwertungs-G. m. b. H., Mülheim. — D. R. P. 703 225 (1941), Ruhrchemie.
[61]) IG-Farbenindustrie, D. R. P. 741 826 (1943), Erf. Wirth.
[62]) Craxford, S. R., Brennstoff-Chem. **20**, 263 (1939).
[63]) Smith, Hawk und Golden, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3221 (1930).
[64]) Chem. Abstr. **42**, 6510 (1948).
[65]) Ang. Chem. A. **60**, 211 (1948).
[66]) Ruhrchemie, D. R. P. 729 060 (1942), Roelen, O.
[67]) Brabag, D. R. P. 747 398 (1944), Erf. Meyer, K.
[68]) Rheinpreußen, D. R. P. 728 217 (1942), Erf. Kölbel.
[69]) D. R. P. 736 701; 736 922; 736 977, Erf. Herbert.
[70]) D. R. P. 742 376 (1943), Erf. Herbert.
[71]) D. R. P. 738 091 (1943), Erf. Fischer, F. und Pichler, H.
[72]) A. P. 1558, 559.
[73]) Wenzel, W., Ang. Chem. B. **20**, 225 (1948).
[74]) F. P. 860 289.
[75]) Pichler, H., Brennstoff-Chem. **19**, 226 (1938); **16**, 466 (1935). — Studien-Verwertung-G. m. b. H., D. R. P. 705 528 (1941), Erf. Fischer, F. und Pichler, H.
[76]) Pichler, H. und Buffleb, H., Brennstoff-Chem. **21**, 257 (1940).
[77]) Pichler, H., Ang. Chem. **51**, 412 (1938).
[78]) Koch, H. und Ibing, Brennstoff-Chem. **16**, 141 (1935).

Bücherbesprechungen

Technology of synthetic polymers. (Technologie von synthetischen Polymeren). Von R. Houwink-Wassenaar. 219 Seiten mit 169 Abbildungen und 53 Tabellen. (New York, Amsterdam, London und Brüssel 1947, Elsevier Publishing Company).

Wie bei den vom Verfasser bisher geschriebenen oder herausgegebenen Büchern auf dem Gebiete der Kunststoffe erweist sich auch das vorliegende wiederum als eine ausgezeichnete und sehr umfassende Darstellung. Dabei war es hier das besondere Ziel, die klare Herausarbeitung der allgemeinen Grundprinzipien zu erreichen — unter bewußtem Verzicht auf Vollständigkeit — und dem Leser die technischen Aussichten, eine Interpretation der Ergebnisse der technischen Prüfungen und der Eigenschaften der End- (weniger der Roh-) Produkte von diesem prinzipiellen Standpunkt aus zu geben.

Das Ganze ist in der für den Verfasser bekannten übersichtlichen und das Wesentliche und Interessante herausstellenden Art geschrieben, auf das Verständnis vor allem auch der Techniker unter Betonung der technischen Fragen (Verarbeitung und Anwendung) zugeschnitten. Trotz dieser Tendenz — bzw. vielleicht gerade wegen ihr — findet man zahlreiche Anregungen auch für die Grundlagenforschung.

So entrollt sich ein geschlossenes Bild des gesamten in seiner Bedeutung immer weiter steigenden Gebietes.

Nach einer einleitenden Übersicht über die wirtschaftliche Bedeutung und die mutmaßliche Entwicklung folgen Kapitel allgemeiner Art, zunächst über die Chemie der Hochpolymeren, über deren Bindungsverhältnisse, über ihre physikalischen Eigenschaften und die technischen Prüf- und Verarbeitungsmethoden. Anschließend werden die verschiedenen Kunststofftypen: Phenol- und Anilinharze, Harnstoffharze, Vinylpolymerisate, Celluloseabkömmlinge, Proteine und Kautschuke (natürliche und synthetische) behandelt. Ein Kapitel ist noch den Silikonen, einem modernsten, noch besonders in der Entwicklung befindlichen Zweig der Kunststoffe von vermutlich besonders großer zukünftiger Bedeutung gewidmet. Auch den Lacken und ihren Umwandlungsprodukten ist ein Abschnitt zugeordnet.

Die zahlreichen tabellarischen Angaben, die Verdeutlichung der Vorgänge in Bild und graphischen Darstellungen, die Herausarbeitung von chemischen Umsetzungen, die besonders in ihrer Anwendung zu neuen Aspekten führen können, schaffen unmittelbarsten Kontakt zur Praxis. Vielleicht könnten in einer späteren Ausgabe die Angaben über das Schrifttum noch ein wenig ausführlicher gehalten werden.

Das vorliegende Werk stellt nach Meinung des Ref. eine wertvolle und wesentliche Bereicherung des heute schon vorhandenen umfangreichen Schrifttums dar, mit einer eigenen und besonderen Note, aus dem in erfreulicher Weise hervorgeht, wie überall in der Welt die verheerenden Wirren der politischen Geschehnisse die Forschung und Entwicklung auf dem Gebiete der Kunststoffe doch nicht wesentlich hemmen konnten.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Anorganische Chemie. Von H. Römpp-Ludwigsburg. 356 Seiten mit 72 Abbildungen. (Stuttgart 1948, Franckscke Verlagsbuchhandlung Kosmos. Gesellschaft der Naturfreunde).

Römpp ist als Verfasser zahlreicher Schriften, die chemische Probleme für Laien behandeln, im In- und Ausland bekannt und mit Recht geschätzt. In seiner anorganischen Chemie legt er nun ein wirkliches Lehrbuch vor, das sich an einen Leserkreis derselben Vorbildung, also vor allem an ernsthaft interessierte Schüler der Oberklassen und auch Erwachsene wendet, die aber nicht nur mit primitiven Mitteln selbst experimentieren, sondern sich ernsthafte Kenntnisse der anorganischen Chemie erarbeiten wollen.

Daß die Versuche geschickt ausgewählt und beschrieben sind, ist bei Römpp selbstverständlich. Charakteristisch ist vor allem auch die Art, wie er die, im Interesse des elterlichen Mobilars so wichtigen Schutzmaßnahmen bei Versuchen, die schief gehen können, immer wieder beschreibt und zeichnet. Der theoretische Teil, die Ableitung der wichtigen Gesetze, die Behandlung der Strukturformeln und der Stöchiometrie, ist sehr breit, vielleicht etwas zu wortreich, aber begrifflich so sauber, daß auch der anspruchsvolle Fachmann seine Freude daran hat. Für die Behandlung des Begriffs e-Volt trifft das allerdings nicht ganz zu, doch sind derartige gelegentliche Versager in einer Erstauflage kaum zu vermeiden. Die Ausstattung ist gut, das Papier besser und dünner als bei den meisten Neuerscheinungen. Das Buch ist für Autodidakten und als Vorbereitung für das Chemiestudium vorzüglich geeignet.

H. Reihlen (Tübingen)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Hass, G.-Frankfurt a. M., **Über das Wachstum und die Struktur dünner Oxydschichten auf Aluminium.** (Z. anorg. Chem. **254**, 96, 1947).

Untersuchungsmethoden: Elektroneninterferenzen, übermikroskopische Abbildung, Drudesche Polarisationsmethode. Die Oxydschichten bilden sich auf optisch einwandfreien Al-Spiegeln, welche im Hochvakuum aufgedampft werden. Bei schnellem Aufdampfen entstehen Schichten von normaler, bei langsamem Aufdampfen von zu geringer Dichte. Stärkste Oxydation findet man bei dicken und langsam aufgedampften Al-Spiegeln. In 10 Minuten aufgedampfter Spiegel von etwa 5000 Å Dicke: bei erstmaligem Luftzutritt entsteht in kurzer Zeit eine 20 Å dicke Oxydschicht, die Schichtdicke wächst langsam und erreicht nach einem Monat den Grenzwert 90 Å. In 10 Sekunden auf gut ausgeheizter Quarzunterlage aufgedampfter Spiegel von 700 Å Dicke: Grenzdicke der Oxydschicht 45 Å. Strukturuntersuchungen mittels Elektroneninterferenzen scheinen eindeutig den Schluß zu erlauben, daß die natürliche Oxydhaut, welche auf polykristallinem Aluminium aufwächst, amorph ist. Es wird auf die Bedeutung dieser natürlichen Glasur für die Schutzwirkung der Oxydhaut hingewiesen. Es zeigt sich, daß die unter gewöhnlichen Bedingungen aufgebaute natürliche Schutzschicht des Aluminiums fähig ist, das Aluminium bis zu Temperaturen über 400° C hinaus gegen atmosphärische Korrosion weitgehend zu schützen. Bei 450° C kristallisiert der Oxydfilm, es bildet sich langsam γ-Al_2O_3. Mit steigender Temperatur wird die Kristallisation und das Schichtwachstum beschleunigt. Elektrolytisch erzeugte Al-Oxydfilme haben auffallend gleichmäßige Schichtdicke und liefern bei Beugungsaufnahmen breite verwaschene Ringe. Erst beim Erwärmen über 690° C hinaus treten die für γ-Al_2O_3 charakteristischen scharfen Ringe auf. Haase (Frankfurt a. M.)

Riehl, N. u. N. Trubetzkoy, **Über die Diffusion gelöster Stoffe durch semipermeable Wände.** (Z. anorg. Chem. **253**, 54, 1945).

Semipermeable Membranen aus Kupfercyanoferrat sind mehr oder weniger auch für gelöste Stoffe durchlässig. Eine scharfe Einteilung in permeierende und nicht permeierende Stoffe ist nach den vorliegenden experimentellen Untersuchungen

nicht möglich, es bestehen nur graduelle Unterschiede in der Permeationsfähigkeit, die aber bei den verschiedenen Stoffen Abweichungen von Zehnerpotenzen zeigen kann. Säuren, unter ihnen besonders die mineralischen zeichnen sich durch hohe Permeationsfähigkeit aus. Die niedrig-molekularen Säuren scheinen schneller zu permeieren als die hochmolekularen. Bei den stark dissoziierenden Salzen steigt die Permeationsfähigkeit mit abnehmender Ladung der Ionen. Ladungseinfluß überwiegt Gewichtseinfluß. Bei den unpolaren organischen Verbindungen ist das Molekulargewicht bzw. das Molekularvolumen für die Permeationsfähigkeit entscheidend. Steigendes Molekulargewicht — sinkende Permeationsfähigkeit. Anwendungen: Die untersuchten „semipermeablen" Folien erlauben die Trennung von subkolloiden Teilchen unter sich. Gelöste Stoffe von verschiedenem Molekulargewicht können voneinander getrennt werden. U. a. wird auch die Diffusion verschiedener Aminosäuren durch die „semipermeablen" Folien untersucht: Glykokoll, Asparaginsäure und Tyrosin. Haase (Frankfurt a. M.)

Neuhaus, H., **Über orientierte Abscheidungen auf Rohrzucker.** (Z. Elektrochem. [angew. physik. Chem.] **52,** 178, 1948).

Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurde hier erstmalig ein organischer Trägerkristall (Rohrzucker Spaltfläche = (100)), dessen Zelle und Raumgruppe bestimmt wurden, zur orientierten Abscheidung verwendet. Die alleinige Spaltbarkeit senkrecht (100) sowie das optische Verhalten lassen Gruppierung der Rohrzuckermoleküle mit ihrer die beiden Ringe verbindenden Längsachse parallel a der Zelle vermuten, woraus in b- und c-Richtung mehrfache, in a-Richtung jedoch nur einfache Besetzung mit OH-Gruppen resultiert. Als Aufwachsungsbeispiele (Sublimation oder Abscheidung aus Lösung) werden u. a. mitgeteilt: Abkömmlinge 1) des Anthrazenkernes, Alizarin und Anthrachinon, 2) des Naphthalinkernes, β-Naphthochinon und Isatin, 3) des Benzolkernes: C_6Cl_6, $C_6Cl_5NH_2$, C_6Br_5OH, und β-Bernsteinsäure. Die besten orientierten Abscheidungen wurden dann erhalten, wenn zwischen Trägerkristall und Adsorptiv bezüglich einer Gitterperiode sehr gute metrische Übereinstimmung herrscht (bis 3% Abweichung, Hauptaufwachsungsperiode) und bezüglich einer zweiten Gitterperiode Übereinstimmung bis 10% maximal 15% besteht (Nebenperiode der Aufwachsung). Haupt- und Nebenperiode der Aufwachsung bilden den Winkel der beiden beteiligten Gitterperioden, dessen gute Übereinstimmung zwischen Trägerkristall und Aufwachsungspartner ebenfalls Voraussetzung ist.

Die Orientierung erfolgt in den meisten Fällen durch Dipol-Dipol-Kräfte, seltener durch Dipol-Induktionskräfte (z. B. C_6Cl_6). Substanzen mit vorwiegend Dispersionsgitterkräften (z. B. $C_6(CH_3)_6$) lassen sich in Analogie zu Versuchen an entsprechenden anorganischen Trägern auf einem Dipol-Träger nicht orientiert zur Abscheidung bringen.

Der Trägerkristall zeigt in der Hauptaufwachsungsrichtung stets die stärkste Impfwirkung, daher erscheinen die aufgewachsenen Kristallite bevorzugt in Form von Nadeln.

Trautvetter (Troisdorf)

Thiessen, P. A., **Kennzeichnung submikroskopischer Grenzflächenbereich verschiedenartiger Wirksamkeit.** (Z. anorg. Chem. **253,** 161, 1947).

Die unspezifische Aktivität von Kristallkanten und Störstellen in Kristallflächen für die Adsorption wird experimentell bewiesen und sichtbar gemacht. Die Adsorption von Teilchen aus kolloidem Thoroxyd und gleichteiligem Goldhydrosol an Kristallflächen von feinteiligem Kaolin wird im Elektronenmikroskop bei einer Vergrößerung von 1:40000 verfolgt. An den Kanten werden unabhängig vom Ladungssinn die Ionen adsorbiert. Die Kristallitfläche des Kaolin wird gewöhnlich als Anionenfläche nicht durch negativ geladene Goldteilchen besetzt. Werden aber auf mechanischem Wege, z. B. durch Mahlen in der Kugelmühle, auf den Kristallflächen Störstellen erzeugt, so finden wir auch auf der Basisfläche adsorbierte Anionen. Bei Ausheilung dieser Störstellen verschwindet die Flächenbeladung. Die Basisflächen von Glimmer, z. B. Muskovit, sollten als Kationenflächen nur negativ geladene Goldteilchen adsorbieren, man findet aber auch eine starke Beladung durch positive Teilchen. Beim Mahlen von Glimmer entstehen mechanisch erzwungene Störstellen mit unspezifischer Aktivität, anschließende Auslaugung führt zu einer spezifischen Aktivität. Man findet im wesentlichen eine Auslaugung von K-Ionen, so daß nun auch positive Goldteilchen spezifisch adsorbiert werden können. Die mechanisch hergestellten Störstellen begünstigen die Auslaugung. Haase (Frankfurt a. M.)

König, H., **Experimente mit Gitterbausteinen des festen Körpers.** (Optik **3,** 201, 1948).

Die Untersuchungen gelten der Frage, ob es im festen Körper Gitterbausteine gibt, die zwischen den Atomen, bzw. Molekülen und den kleinsten Kristalliten liegen. Dünne Aufdampfschichten werden zur Beantwortung der Frage herangezogen. Der Aufbau dünner Eisenaufdampfschichten mit zunehmender Schichtdicke wird durch Photometrieren des Elektronenbeugungsbildes verfolgt. Zwischen der Intensitätsverteilung bei einer dünnen und einer dicken Schicht gibt es charakteristische Unterschiede, die sich nicht einfach dadurch deuten lassen, daß man nur eine Verbreiterung der Kristallmaxima in dünnen Schichten annimmt. Der Verfasser schließt aus seinen Überlegungen, daß in dünnen bei Zimmertemperatur kondensierten Eisenschichten neben den kleinen Eisenkristalliten noch einzelne Elementarzellen als Pulver vorkommen müssen (1 Zentralatom ist jeweils von 8 zugehörigen Atomen umgeben, Koordinationszahl 8). Die dünne Eisenschicht scheint zu einem wesentlichen Teil aus solchen „Eisenmolekülen" aufgebaut zu sein. Es wird darauf hingewiesen, daß sich in Metallschmelzen auch Koordinationszahlen um 8 herum finden. Analoge Interferenzen bei Chromaufdampfschichten lassen vermuten, daß der Aufbau bei allen Metallen mit einem kubisch raumzentrierten Gitter in dünnen Schichten ähnlich ist. Bei dickeren Schichten sind die Kristallinterferenzen schon ausgeprägter, aber immer noch verhältnismäßig breit; aber nach einer Erhitzung der dicken Schicht auf 150° C über 2 Stunden treten die scharfen Kristallinterferenzen auf. Aus den Elektronenbeugungsaufnahmen von bei Zimmertemperatur kondensierten Germanium- und Siliziumschichten folgt, daß diese Schichten bei geringer Schichtdicke aus einem „Molekülhaufen" von einzelnen Tetraedern bestehen. Erst bei einer bestimmten Temperatur, die in einer Beziehung zu der charakteristischen Temperatur des Stoffes steht, findet eine Einordnung der Tetraeder zum Kristall statt. Es kann gegenwärtig noch nicht mit Sicherheit ausgesagt werden, daß dieses Aufbauprinzip aus kleinsten

Gitterbausteinen allgemein gültig ist. Den Abbau des großen Kristalls zu den elementaren Gitterbausteinen finden wir beim Polierprozeß. (Damit dürfte auch eine plausible und einfache Deutung der umstrittenen Beugungsbilder an polierten Werkstoffoberflächen gegeben sein. d. R.) Von Interesse ist noch der Hinweis auf den Unterschied zwischen dem Zustand in der Schmelze und dem des Pulvers aus Gitterbausteinen des gleichen Metalls. Während im Pulver die Atomabstände genau definiert sind, ist in der Schmelze nach Zerstörung der Fernordnung die Nahordnung der ersten Koordinationsgruppe mehr oder weniger starken Schwankungen unterworfen. Die Interferenzen sind also im Pulver deutlicher ausgeprägt als in der Schmelze. Es erscheint gerechtfertigt, zwischen Flüssigkeits- und Bausteinpulverinterferenzen zu unterscheiden. Die Interferenzen, welche den bisher unbekannten elementaren Gitterbausteinen zuzuordnen sind, folgen nicht mehr den Gesetzen der Kristallinterferenzen, sondern sind nach der Methode der Gasinterferenzen zu ermitteln.

Haase (Frankfurt a. M.)

König, H., **Faradayeffekt und Aufbau dünner Eisenschichten.** (Optik **3**, 101, 1948).

Bei sehr dünnen Eisenschichten kann der Faradayeffekt zum Nachweis ferromagnetischer Eigenschaften benutzt werden, z. B. zur Beantwortung der Frage nach den Dimensionen der Weißschen Elementarbezirke. Für eine richtige Deutung der Messungen ist aber das sorgfältige Studium der Herstellungsbedingungen und des Aufbaues der Eisenschichten notwendig. Der Verfasser diskutiert an Hand von Elektronenbeugungsaufnahmen den Einfluß der Oxydation und Rekristallisation der dünnen Eisenschichten auf die magnetischen Messungen. Im Hochvakuum werden auf einer Kollodiumhaut Eisenschichten niedergeschlagen und mit schnellen Elektronen durchstrahlt. Die Beugungsaufnahme zeigt nur Eisenringe. Nach einstündiger Einwirkung der Zimmerluft treten neue Ringe auf, die dem Fe_3O_4 zugeordnet werden. Die magnetische Drehung nimmt ab. Bei Erhitzung über 400° C findet eine Überführung des ferromagnetischen Fe_3O_4 in das nicht ferromagnetische α-Fe_2O_3 statt, die Drehung ist Null. Eisenschichten sind gegenüber trockenem Sauerstoff unempfindlich, durch Spuren von Wasserdampf wird aber die Oxydation erheblich beschleunigt. Bei einer Kondensation des Eisendampfes auf einer kalten Unterlage ist später eine Rekristallisation zu erwarten, die zu einer Vergrößerung der magnetischen Drehung führt. Der Verfasser versucht, die durch Oxydation und Rekristallisation verursachten Fehler dadurch auszuschalten, daß er die Eisenschichten durch Verdampfung im Hochvakuum unter besonderen Vorsichtsmaßregeln herstellt, wie gutes Ausheizen der Schichtunterlage, rasches Aufdampfen auf die erhitzte Unterlage, und die Schichten auch im Hochvakuum untersucht. (Deshalb sind die Ergebnisse, die der Verfasser aus seinen Messungen ableitet, zuverlässiger als die von älteren Untersuchungen d. R.)

Haase (Frankfurt a. M.)

Bonhoeffer, K. F.-Göttingen und H. Gerischer-Berlin, **Über periodische chemische Reaktionen V.** (Z. Elektrochem. [angew. physik. Chem.] **52**, 149, 1948).

Bei Elektrolyse von Salzsäure wird innerhalb eines begrenzten Stromdichtebereiches die periodische Bildung und Ablösung von Deckschichten auf der Cu-Anode beobachtet. Gleichzeitig erfolgen periodische Schwankungen von Stromstärke und Spannung, die mit Hilfe eines Schleifenoszillographen nebeneinander gemessen werden. Ihre Abhängigkeit von Temperatur, HCl- und CuCl-Konzentration und Rührgeschwindigkeit, die mikroskopische Beobachtung von Bildung und Abbau der Schichten und die chemische Analyse der Deckschichtsubstanzen führen zu folgender Anschauung über die Vorgänge: Oberhalb einer bestimmten Stromstärke wird an der Cu-Oberfläche das Löslichkeitsprodukt von CuCl überschritten und dieses auf der Anode abgeschieden (aktive Phase). Ist die Schicht geschlossen, erfolgt sprunghafter Anstieg des Widerstandes (passive Phase). Die nunmehr stark erhöhte Spannung und lokale Stromdichte haben bei der gleichzeitigen Verarmung der Poren an HCl die Bildung von Cu_2O zur Folge, welches eine weitere Widerstands- und Spannungserhöhung nach sich zieht, bis schließlich auch CuO in der Deckschicht erscheint. Während dieser passiven Phase diffundiert mehr CuCl ab als nachgebildet wird (Oxyd-Bildung), die Cu_2O-Schicht wird freigelegt und ebenfalls abgelöst, bis bei bestimmten Bedeckungsgrad die gesamte Schicht plötzlich zusammenbricht, und der Vorgang von neuem beginnt. In einer früheren Arbeit (Z. Elektrochem. [angew. physik. Chem.] **52**, 24) wurde dargelegt, daß als allgemeine Ursache für periodische chemische Reaktionen eine der „fallenden Charakteristik" bei Kippschwingungen analoge „Autokatalyse" eines Reaktionsteilnehmers anzusehen ist. In vorliegendem Fall wurde die Bildung und Auflösung von Cu_2O in einem bestimmten Bereich als autokatalytischer Vorgang erkannt. Die Durchrechnung auf Grund dieser Vorstellungen und früher entwickelter Analysenmethoden ergab gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden.

Trautvetter (Troisdorf)

II. Film- und Fadenforschung

Wolpers, C., **Kollagenquerstreifung und Hitzeschrumpfung.** (Biochem. Z. **318**, 373, 1948).

Elektronenmikroskopische Aufnahmen frischer, mit Osmiumtetroxyd behandelter Rindersehnen lassen deutlich erkennen, daß das Kollagen eine wesentlich komplizierter zusammengesetzte Querstruktur besitzt als gewisse Muskelfibrillen oder Fibrin. Der dunkle Abschnitt der Strukturperiode (D-Teil) steht zu den hellen Abschnitten (H-Teil) bei normaler Spannung im Verhältnis 3:2. Er setzt sich aus 2 sogenannten δ-Scheiben zusammen, die — in Faserrichtung gemessen — eine Breite von 110—130 Å aufweisen. Die durch eine besondere Dichte der Struktur charakterisierten δ-Scheiben zeichnen sich außer durch ihre Affinität zu Osmium und Wolfram durch ihre Wärmeempfindlichkeit aus.

Es wird gezeigt, daß durch Erhitzung nicht fixierter Sehnen auf über 65° die Querstrukturen irreversibel zerstört werden, und sich unter starker Verkürzung und Verbreiterung der Fibrillen schließlich ein völlig ungeordnetes Filzwerk bildet. Als Zwischenstadium der Hitzeschrumpfung (Verleimung) kann mitunter in der Nähe der herdförmig auftretenden Zerstörungen eine Aufteilung der δ-Scheiben in δ-Lamellen und in körnige δ-Partikel wahrgenommen werden. Das osmiumbehandelte Kollagen verkürzt sich erst bei 84°. Dieser Umstand ermöglicht die elektronenoptische Darstellung sehr charakteristischer Übergangsstrukturen, wie z. B. die Längsspaltung der δ-Scheiben in

Lamellen bei osmiumfixierten Proben, die zuvor in aufgespanntem Zustand einer 10 Min. langen Erwärmung auf 75° ausgesetzt waren.
Schultze (Marburg)

Bobeth, W., **Das Verhalten der Textilfäden bei Walzenpressung.** (Melliands Textilber. **29**, 151, 1948).

Preßversuche mittels Stahl- und Gummiwalzen wurden an verschiedenen Fasern und Fäden durchgeführt. Durch die Walzenpressung sinkt die Zerreißfestigkeit und die Elastizität, während die Dehnung zunimmt. Nur bei einigen Stoffen — bei natürlichem Roßhaar, Wollgarn und Metalldrähten — wurde eine Fadenverlängerung beobachtet. Dagegen trat z. B. bei Textilien aus Zellulose und bei Perlonseiden eine Fadenverkürzung ein. Das unterschiedliche Preßverhalten der einzelnen Fasern wird auf Grund ihres chemisch-strukturellen Aufbaues erläutert. Es wurde festgestellt, daß in einer Zellulosefaser mit steigender Orientierung der Kristallite die Festigkeit, die spezifische Doppelbrechung und die Kürzungsbeträge zunehmen, wie es am stärksten beim Flachs zu beobachten ist.
Teves (Wiesbaden-Kostheim)

III. Kolloidforschung

Ward, W. H., Harold a. Swenson u. Harry S. Owens, **Elektrophoretische Beweglichkeit und Fraktionierung von Natriumpektinaten.** (J. Phys. Colloid Chem. **51**, 1137—1143, 1947).

In den Western Regional Research Laboratories in Albany wurde festgestellt, daß bei voll veresterten Natriumpektinatlösungen die elektrophoretische Beweglichkeit (mobility) bei p_H-Werten von 6,7 bis 6,8 und bei 0° fast Null ist; sie vergrößert sich aber in dem Maße, wie die Veresterung abnimmt, und erreicht einen Wert von 0,0001 [$cm^2 \cdot sec^{-1} \cdot Volt^{-1}$] bei vollkommener Verseifung. Die Beweglichkeit verringert sich mit kleiner werdendem p_H-Wert, d. h. wenn sich das Aequivalentgewicht des Pektinates vergrößert; dabei folgt sie nicht in linearem Ausmaße der Abnahme bzw. Zunahme des Esterfizierungsgrades.
Wittelsbach (Karlsruhe)

Natta, G. und M. Baccaredda, **Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls in Makromolekülen.** (J. Polymer. Sci. **3**, 829, 1948).

Verfasser haben aus Schallgeschwindigkeitsmessungen an Lösungen von Hochpolymeren nach der optischen Methode von Hiedemann das Verhältnis der Schallgeschwindigkeit u zur Dichte ρ bestimmt, und für verschiedene Substanzgruppen in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad verfolgt. u/ρ steigt bei Paraffin mit steigender Kettenlänge bis zum Endwert bei Polyäthylen. Kleinere Seitenketten, d. h. Methyl- und Äthylgruppen verursachen, daß u/ρ etwa konstant bleibt, größere Seitengruppen, wie die Benzolringe beim Polystyrol oder Oxoisobutylgruppen lassen u/ρ merklich abnehmen. Die Kompressibilität ist also für Substanzen mit großer Seitenkette höher. Messungen, die die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von der Form der Moleküle betreffen, sind geplant.
F. H. Müller (Marburg)

Philippoff, W.-Pfaffenberg, **Zur Theorie der Viskosität der Kolloide.** (Z. Naturforschg. **3 b**, 151, 1948).

Es wird gezeigt, daß die Theorie der Viskosität der starren Ellipsoide keinerlei Darstellungsmöglichkeit eines Lösungsmittel- und Temperatureinflusses läßt, während eine solche — wenn auch noch nicht in mathematischer Form — bei der Theorie der statistischen Knäuel durch Diskussion der Einflußnahme von Lösungsmittel und Temperatur auf die Länge des statistischen Fadenelementes gegeben ist. Der Zusammenhang zwischen Lösungsmitteleinfluß und Viskosität wird im Rahmen der Knäueltheorie erklärbar durch die Annahme, daß die Solvatation versteifend auf das Fadenmolekül und damit vergrößernd auf s_m wirkt, wobei entsprechend der Vergrößerungsmöglichkeit von s_m bis zu P (Polymerisationsgrad) je nach Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Fadenmolekül kleine und auch große Effekte ihre Erklärung finden können. Der Temperatureinfluß wird erklärt 1. durch Einfluß der bei höherer Temperatur vergrößerten Wärmebewegung der Lösungsmittelmoleküle auf die Solvatation und 2. durch stärkere Wärmebewegung der Kettenglieder. Beide Einflüsse wirken erniedrigend auf s_m und damit auf η und zwar proportional $1/T$ (zusammen $1/T^2$). Auch der u. a. bei Polyvinylchlorid in Dioxan beobachtete positive Temperaturkoeffizient von η findet unter diesen Annahmen eine zwanglose Erklärung; es wird sogar allgemein im Fall „schlechter" Lösungsmittel für η das Durchschreiten eines Maximums in der Viskositätszahl-Temperatur-Kurve erwartet. Abschließend wird eine umfangreiche Zusammenstellung der besten bis jetzt gemessenen Temperaturkoeffizienten von η gegeben, welche an zahlreichen Stoffen die Temperaturabhängigkeit von η und den Lösungsmitteleinfluß erläutert.
Trautvetter (Troisdorf)

Bullrich, K., **Die Streuung des Lichtes in trüber Luft.** (Optik **2**, 301, 1947).

Die Richtungsabhängigkeit der Lichtstreuung in dunstiger Luft wird durch Messungen mit einem horizontalen Scheinwerferstrahl und durch Messungen im Himmelslicht untersucht. Der große Unterschied zwischen der Zerstreuungsfunktion in beiden Fällen wird darauf zurückgeführt, daß verschiedene Aerosole beobachtet wurden. Die Messungen mittels Scheinwerferlicht erfassen nur bodennahe Schichten mit einer großen Zahl von undurchsichtigen kleinen Teilchen und Wassertröpfchen. Die Beobachtung der Himmelsstrahlung schließen hingegen in den obersten Bereichen kleine Eisteilchen ein. An diesen Eisteilchen erfolgt die Lichtstreuung überwiegend nach vorn. So wird die starke Vorwärtsstrahlung in einem schmalen Winkelbereich bei der Zirkumsolarstrahlung erklärt. F. Möller diskutiert zum Schluß von der Theorie her den Einfluß der sekundären Streustrahlung. Die hier entwickelte Theorie vermag aber noch nicht die Beobachtung zu deuten, daß mit zunehmender Extinktion die Helligkeit in Sonnennähe wesentlich langsamer abfällt als in klarer Luft.
Haase (Frankfurt a. M.)

Stranski, I. N.-Berlin-Dahlem, **Zur Entstehung von Mosaik- und Blockstrukturen bei Kristallen.** (Optik **3**, 17, 1948).

Es wird die Möglichkeit herausgestellt, daß sich an Kanten und Ecken von Kristallen unter Umständen dreidimensionale Keime entwickeln können, die nicht orientiert weiterwachsen. Diese dreidimensionale Kantenkeimbildung liegt sicherlich bei der gewöhnlichen Kristallisation von Steinsalz aus der Dampfphase oder aus Lösungen, nicht aber bei der Kristallisation aus der Schmelze vor. Die Streifungen, die man bei Cd- und Zn-Einkristallen findet, wenn sie aus der Schmelze gezüchtet werden, lassen sich auf Grund der verschiede-

nen Diffusionsmöglichkeiten für die adsorbierten Atome innerhalb der Adsorptionsschichten deuten. Die Frage nach der Ursache, warum Cd und auch Zn gewöhnlich Kristalle mit Blockstruktur liefern, kann noch nicht befriedigend beantwortet werden. Nach der ersten Kristallisation aus der Schmelze könnte der Übergang aus einer primären Modifikation in die stabile hexagonale dichteste Packung Ursache der Blockstruktur sein, wenn die Umwandlung zu gleicher Zeit an vielen Punkten einsetzt und parallel zur Basisnetzebene mit größerer Geschwindigkeit fortwandert. Dann muß sich der Kristall zuletzt aus vielen Einkristallschichten zusammensetzen, die alle die gleiche Orientierung haben. Nach außen erscheinen diese Schichten wie Teile verschiedener Kristalle.

Haase (Frankfurt a. M.)

Dönges, E. und R. Fricke-Stuttgart, **Über die Zusammensetzung und Struktur des „Antimonzinnobers" und über die Oberflächenenergie von amorphem Antimontrisulfid.** (Z. anorg. Chem. **253**, 2, 1945).

Antimonzinnober, gefällt aus einer Lösung von Antimontrichlorid in wässriger Natriumthiosulfatlösung durch Erwärmen, ist karminrot und besteht aus Antimontrisulfid ohne Oxydgehalt mit 0,7% überschüssigem Schwefel. Auf Grund der übermikroskopischen Aufnahmen läßt sich der Farbunterschied zwischen dem röntgenamorphen orangeroten mit H_2S gefällten und dem ebenfalls röntgenamorphen karminroten Antimontrisulfid auf die höhere Teilchengröße im karminroten Präparat zurückführen. Die Gesamtoberflächenenergie des amorphen Antimontrisulfides wird größenordnungsmäßig bestimmt. Sie liegt unter dem Wert, der auf kalorimetrischen Wege bei röntgenographischer Teilchengrößenbestimmung für einige kristalline Stoffe gefunden wurde. Haase (Frankfurt a. M.)

Steurer, E.-Kelheim, **Über Eigenschaften und Entstehung von mechanisch modifizierten Hochpolymeren.** (Melliands Textilber. **24**, 127, 169, 1948).

Untersuchungen die von Hess und Mitarbeitern über den Einfluß der Mahlung in der Schwingmühle auf hochmolekulare Substanzen durchgeführt wurden, werden zusammenfassend dargestellt. Zur Untersuchung gelangen Zellulose, Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Benzylzellulose, Wolle, Naturseide, Polyamide und Polyoxyester, also gittergeordnete Hochpolymere. Nach etwa einstündiger Mahldauer sind die Gitterinterferenzen im Röntgendiagramm verschwunden, und es tritt der verwaschene Ring amorpher Substanzen auf. Durch Erwärmen oder etwa bei Zellulose durch kurzzeitige Berührung mit kaltem Wasser tritt jedoch Rekristallisation ein, was beweist, daß die Substanzen selbst in diesem Stadium noch nicht zerstört sind. Der Vorgang der Rekristallisation stellt sich bei dilatometrischen Messungen als starke Volumkontraktion beim erstmaligen Aufheizen dar, während man beim zweiten und dritten Aufheizen eine konstante Volumenzunahme findet. Die Kontraktionstemperaturen stimmen weitgehend mit den röntgenographisch ermittelten mittleren Rekristallisationstemperaturen überein. Kalorimetrische Messungen von Benetzungswärmen ergeben, daß die Gitterdeformation mit einer starken Energieänderung verbunden ist. Aus der Tatsache, daß die Kristallisationstemperaturen weit unterhalb der Schmelztemperaturen liegen, wird geschlossen, daß die Gitterdeformation nicht auf einer Verschiebung der Gesamtmoleküle, sondern nur auf einer Desorientierung von Molekularsegmenten beruht. Dafür spricht auch, daß die gemahlenen Substanzen trotz Verschwindens der Röntgeninterferenzen noch optische Doppelbrechung zeigen. Bei längeren Mahlzeiten tritt ein Abbau der Fadenmoleküle ein, der durch osmotische und viskosimetrische Messungen verfolgt wurde. Der Verlauf der Viskositäts-Mahlzeit-Kurve deutet darauf hin, daß es eine Grenzkettenlänge gibt, über die hinaus ein Abbau auf diesem Wege nicht möglich ist. Sie scheint für Zellulose beim Polymerisationsgrad 27 zu liegen. Aus verschiedenen experimentellen Ergebnissen und theoretischen Überlegungen wird geschlossen, daß es sich weder um chemischen noch um thermischen Abbau, sondern um ein mechanisches Zerreißen der Moleküle handelt.

Münster (Wiesbaden-Kostheim)

Dialer, W. und W. Stabentheimer, **Über die Beziehungen von Molekulargewicht und Viskosität bei Polyvinylazetaten.** (Makromol. Chem. **2**, 271, 1948).

Es werden osmotische und viskosimetrische Messungen an teils unfraktionierten, teils fraktionierten Polyvinalazetaten, die nach verschiedenen Verfahren (Block-Band, Perlpolymerisation) hergestellt waren, mitgeteilt. Als Lösungsmittel diente Azeton. Die Viskositätszahlen lassen sich einheitlich durch die Formel $Z_\eta = K \cdot M^a$ (M = Molekulargewicht, K und a = Konstanten) mit $K = 1{,}26 \cdot 10^{-5}$ für unfraktionierte, $K = 0{,}99 \cdot 10^{-5}$ für fraktionierte Produkte und $a = 0{,}75$ für sämtliche Produkte darstellen. Daraus wird auf einen einheitlichen Bau sämtlicher Produkte, d. h. auf das Vorliegen einer echten polymerhomologen Reihe (trotz der verschiedenartigen Herstellungsbedingungen) geschlossen. Dem Ref. erscheint dieser Schluß nicht völlig zwingend, da nach den neueren theoretischen Untersuchungen von Kirkwood und Debye in diesem Falle a eine Funktion des Molekulargewichtes ist, und von dem Wert 1 (sehr kurze Ketten) bis 0,5 (sehr lange Ketten) fällt, was Badgley und Mark experimentell bestätigt haben. Auch die unsystematische Streuung in der Steigung der P/c-Kurven des osmotischen Druckes würde, wenn sie reell ist, gegen das Vorliegen einer polymerhomologen Reihe sprechen.

Münster (Wiesbaden-Kostheim)

Signer, R. und H. W. Liechti-Bern, **Die Bestimmung der Polydispersität von Nitrozellulosen aus der Strömungsdoppelbrechung.** (Makromol. Chem. **2**, 267, 1948).

Aus zwei sorgfältig fraktionierten Nitrozellulosen der mittleren Molekulargewichte 75000 und 255000 wurden Mischungen in verschiedenen Verhältnissen in Butylazetat hergestellt. An diesen Lösungen wurden Strömungsdoppelbrechung und Orientierungswinkel in Abhängigkeit vom Strömungsgradienten gemessen. Während die Kurven der Einzelfraktionen einen monotonen Anstieg des Orientierungswinkels zeigen, durchlaufen die Kurven der Gemische ein Maximum und dann ein Minimum. Beim Mischungsverhältnis 1:1 ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt. Die Strömungsdoppelbrechung wird dagegen viel weniger charakteristisch verändert. Das Verhalten des Orientierungswinkels entspricht einer 1938 von Sadron aufgestellten Theorie.

Münster (Wiesbaden-Kostheim)

VI. Biochemie und Medizin

Christol, P. und S. Lissitzky, **Recherches sur les désaminations. IV. Cas des mono amino mono acides hydroxylés soufrés.** (Untersuchungen über Desaminierungen. IV. Hydroxyl- und schwefelhaltige Monoamino-monocarbonsäuren). (Bull. Soc. chim. France **1948**, Nr. 5/6, 525.)

Früher war gefunden worden, daß bei den aliphatischen Monoamino-monocarbonsäuren (Alanin, Aminobuttersäure, Norvalin und Norleucin) die Geschwindigkeit der Desaminierung mit salpetriger Säure umgekehrt proportional ist dem Molekulargewicht. Mit den zusätzliche funktionelle Gruppen enthaltenden Aminosäuren Serin, Cystein, Cystin und Methionin wurde nun festgestellt, daß die Desaminierungsgeschwindigkeiten sich direkt proportional wie die Dissoziationskonstanten und ebenfalls umgekehrt proportional wie die Molekulargewichte verhalten. Cystein macht eine Ausnahme, weil -SH mit salpetriger Säure reagiert.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Cristol, P., Ch. Benezech u. S. Lissitzky, **Recherches sur les désaminations des acides amines. V. Constante de vitesse de désamination en présence d'iode.** (Untersuchungen über die Desaminierungen von Aminosäuren. V. Konstante der Desaminierungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Jod). (Bull. Soc. chim. France **1948**, Nr. 5/6, 526.) K_V von Tyrosin bei 16° ist 0,67, von Dijodtyrosin 1,36. Setzt man zum Reaktionsgemisch nach van Slyke 2 Atome Jod pro Molekel Tyrosin zu, so erhält man 1,35. Mit anderen Aminosäuren wurde nach Zusatz von 2 Atomen Jod pro $-NH_2$ stets Erhöhung der Desaminierungsgeschwindigkeit um 75—100 % gefunden.

Rauen (Frankfurt a. M.)

Kuhn, R.-Heidelberg, **Über einige Probleme der biochemischen Genetik.** (Ang. Chem. **61**, 1, 1949).

Die biochemische Genetik will die Gene in den Chromosomen des Zellkerns experimentell zu bestimmten chemischen Zellenleistungen in Beziehung setzen (G. W. Beadle, Chem. Reviews **37**, 15, 1945). Aus diesem, übrigens wegen Beziehung zur Erzeugung von Dünge-, Schädlingsbekämpfungs- und Arzneimitteln auch praktisch wichtigen, noch in den Anfängen stehenden Gebiete werden (hier auszugsweise erwähnte) Beispiele behandelt, welche den Kolloidchemiker wegen mancher Folgerungen auf die stöchiometrische Struktur der besprochenen Verbindungen angehen. Aus experimentellen Unterbrechungen der Synthese bestimmter Aminosäuren durch Neurospora-Pilze wird geschlossen, daß ein Gen jeweils eine chemische Reaktion beherrscht. Bei dem bei der Wildkartoffel Solanum demissum das Solanin ersetzenden Alkaloidglykosid Demissin, das gegen Fraß durch Kartoffelkäfer schützt, dürfte der Einbau der Xylose, die Absättigung der Doppelbindung usw. genbedingt sein. Beim Ansprechen von Mäusestämmen auf krebserregende Verbindungen wird ein nucleoproteidartiger Stoff in der Muttermilch vermutet, der nach Mendelschen Regeln vererbt wird. Auch bei den Chlamydomonas-Versuchen von Moewus kann man die in ihrer chemischen Konstitution gut bekannten Sexualstoffe einzeln im Erbversuch nachgewiesenen Genen eindeutig zu ordnen. Vermutlich sind die Gene die Erregungsstätten der Fermente, durch welche die erwähnten und andere Zellgeschehen beherrscht werden.

Pfeiffer (Bremen)

Follett, A. E., **Herstellung und einige Eigenschaften der Hyaluronsäure aus der Nabelschnur des Schweins.** (J. biol. Chemistry **176**, 177, 1948.)

Hinsichtlich der Ausbeute, der chemischen Zusammensetzung (N-, Azetyl- und Glukosamingehalt) und der Angreifbarkeit durch das Ferment Hyaluronidase unterscheidet sich die aus der Nabelschnur des Schweins gewonnene Hyaluronsäure nicht von der menschlichen entsprechender Herkunft. Auch ist das Ausmaß der Hyaluronidase-Hemmung durch Nitrierungs- oder Azetylierungsprodukte der Hyaluronsäure vom Menschen und Schwein quantitativ dasselbe. Der einzige Unterschied besteht in Hinsicht auf die Viskosität. Diese ist bei der Hyaluronsäure aus der menschlichen Nabelschnur wesentlich höher als bei der aus der Nabelschnur des Schweins.

Schultze (Marburg)

Dufrenoy, J., **Die pathologische Bedingung der Oxydations-Reduktionssysteme als Kriterion der Schädigung in Pflanzen.** (Biodynamica **5**, 309, 1945.)

Die Verfärbung von angeschnittenen, zerquetschten, gefrorenen oder sonstwie geschädigten Geweben ist von einer irreversiblen Oxydation gewisser Phenolderivate bedingt, welche das Substrat von Redoxprozessen des normalen Atemgeschehens bilden; dahin gehören ferner die Bildung von Indigo, die Fermentation von Tee, wie entsprechende Einflüsse parasitischer Pilze.

Pfeiffer (Bremen)

Arisz, W. H., **Absorption und Transport durch die Tentakeln von Drosera capensis IV.** (Verl. Nederl. Akad. Wetensch. **53**, 249, 1944.)

Die Befunde mit gleichzeitiger Darbietung verschiedener aktiv absorbierbarer Stoffe und ihrer gegenseitigen Beeinflussung stützen des Verf. „Plasmabindungstheorie". Gleichzeitig gebotene Aminosäuren werden nicht unabhängig voneinander aufgenommen, wohl aber jene zugleich mit Phosphat (Abhängigkeit von dessen Konzentration); also Konkurrenz der Amphionen der Aminosäuren bei Bindung in der Grenzfläche Plasma/Milieu, keine Konkurrenz zwischen Aminosäuren und Phosphaten weil Bindung an verschiedenen Stellen. — Die hemmende Wirkung von Koffein, $(NH_4)_2CO_3$ und Antipyrin scheint mit der Aggregation (Volumverminderung Plasma/Vakuole, Zunahme der Plasmaströmung usw.) zusammenzuhängen.

Pfeiffer (Bremen)

Pendl, E.-Berlin, **Behandlung der Vergiftung durch nitrose Gase. Zur Frage der Anwendbarkeit kolloider Blutersatzflüssigkeiten.** (Klin. Wschr. **23**, 264, 1944.)

Neben andern Lungenschädigungen kommt es beim Einatmen auch zum Übertritt von Blutflüssigkeit in die Lunge, wodurch die kreisende Menge vermindert und eingedickt wird. Während der Zeit des ansteigenden toxischen Lungenödems bringen Lösungen von menschlichem Trockenserum oder Periston nur eine kurzdauernde Blutverdünnung. Dann tritt auch Flüssigkeit durch die

geschädigten Gefäße. Auch in vierfacher Konzentration bringen sie keinen Ödemrückgang. Das tritt bei letzterem erst ein, wenn nach 15 und mehr Stunden das Lungenödem abklingt.
Liesegang † (Bad Homburg)

Wilber, Ch. G., **Einige physikalische Eigenschaften der Vakuolenmembranen in Pelomyxa carolinensis.** (Biodynamica **6**, 23, 1946.)
Die Grenzmembranen der Nahrungs- und der kontraktilen Vakuolen sind sichtbar, durch Farben darstellbar, nach Bersten faltig, ferner elastisch und deformierbar, resistent gegen Druck und zeigen osmotische Eigenschaften.
Pfeiffer (Bremen)

van Hook, A., **Atypische Aggregatumwandlungen und ihre biologische Bedeutung.** (Biodynamica **6**, 81, 1947.)
Manche biologische Systeme im Zustande metastabilen Gleichgewichts, vergleichbar unterkühlten Flüssigkeiten oder übersättigten Lösungen oder Gläsern, können einer langsamen Erstarrung unterliegen. An typischen Umwandlungen gehen den Biologen Fälle des Schmelzens durch graduelle Erweichung oder andere unbestimmte Phasenverschmelzungen an, auch wenn die Vorgänge an biologischem Material durch Heterogenität, hohe Viskosität oder Unreinheit kompliziert werden. Bei gewissen biologischen Flüssigkeiten mit starken Dipolen und leicht polarisierbaren Gruppen darf ein mesomorpher Zustand angenommen werden. Reversible Gelumwandlungen infolge Veränderungen intermolekularer Kräfte (sekundäre Valenzen, Ionenbindungen) sollten bei Regenerationen, Altern, Thixotropie usw. berücksichtigt werden, auch wenn die an Kolloiden beobachteten Erscheinungen hier modifiziert auftreten.
Pfeiffer (Bremen)

Dean, R. B. u. A. R. Moore, **Ein osmotischer Effekt hochmolekularer Lösungen.** (Biodynamica **6**, 159, 1947.)
Nicht zu den Proteinen gehörende Hochmolekulare (Mol. Gew. 10000 od. mehr) rufen schon in Konzentrationen von ungefähr 0,02 Millimol das Einsinken der Befruchtungsmembran an Dendraster-Eiern hervor, ohne daß der Eidurchmesser meßbar abnimmt.
Pfeiffer (Bremen)

Vanyo, M., u. A. Graffi-Budapest, **Gewebezüchtungsversuche mit Aszitekarzinomzellen der Maus.** (Arch. exper. Zellforsch. **25**, 106, 1944.)
Die Kultur in vitro wird unter anderem durch Darstellung eines künstlichen Fasernetzes aus Kollagen ermöglicht, das durch Silbersalze sichtbar gemacht werden kann und das Fibrinfasernetz der Plasmakultur in gewisser Weise ersetzt. Zellmobilität und -form sind teilweise von der Beschaffenheit der Faserstruktur des Mediums abhängig.
Pfeiffer (Bremen)

Slankis, V.-Riga, **Einfluß der Sterilisationstemperatur und -dauer, sowie der Wasserstoffionenkonzentration der Nährlösung auf die Entwicklung isoliert wachsender Tomatenwurzeln.** (Arch. exper. Zellforsch. **25**, 136, 1944.)
Die Whitesche Nährlösung verändert ihre CH beim Sterilisieren, so daß zur Anwendung der optimalen Reaktion die frische Lösung (pH 4,8—4,9) auf pH 4,3—4,4 angesäuert werden muß. Während 21-tägiger Kultur verschiebt sich die CH der Nährlösung trotz säuernder Wirkung der Glasgefäße nach der alkalischen Seite. Die Verdoppelung der Sterilisationszeit ruft erhöhte CH, d. h. verbesserte Kulturbedingungen hervor, aber auch eine stimulierende Zn-Wirkung und eine leichte Karamelisierung der Saccharose; durch Sterilisieren bei höherer Temperatur und 3—4 atü wird — wohl infolge der Zuckerzersetzung — der umgekehrte Einfluß hervorgerufen.
Pfeiffer (Bremen)

Altman, K. I., G. W. Casarett, R. E. Masters, T. R. Noonan und K. Salomon, **Hämoglobinsynthese aus Glykokoll, dessen α-Kohlenstoffatom durch radioaktiven Kohlenstoff markiert ist.** (J. biol. Chemistry **176**, 319, 1948.)
Wird Glykokoll mit radioaktivem Methylenkohlenstoff an Ratten verfüttert, so erfolgt ein Einbau des C_{14} sowohl im Hämin wie im Globin. Die Verteilung auf die beiden Komponenten des Hämoglobins ist bei normalen Tieren dasselbe wie bei solchen, die durch Beifütterung von Phenylhydrazin anämisch gemacht worden waren. Im letztgenannten Falle ist aber der C_{14}-Gehalt des Hämoglobins höher als bei Normaltieren.
Schultze (Marburg)

Putnam, F. W., C. Lamanna und O. G. Sharp, **Physikochemische Eigenschaften des kristallinen Botulinus-Typ/A-toxins.** (J. biol. Chemistry **176**, 401, 1948.)
Das kristallisierte Botulinustoxin enthält 220 bis 250×10^6 für die Maus tödliche Dosen je mg Stickstoff und übertrifft somit an Toxizität das reine Tetanustoxin. Während es sich bei der Elektrophorese und Diffusion durchaus wie ein einheitliches Protein verhält, weist das mit der Ultrazentrifuge erhaltene Sedimentationsdiagramm eine durch das Diffusionsverhalten nicht erklärbare Verbreiterung auf, in der Anzeichen einer geringen Heterogenität der Molekülgröße gesehen werden. Als Ursache dieser Erscheinung kommt nicht ein Mangel an Reinheit sondern die große Labilität des reinen Toxins in Frage, die auch an der Abnahme der Toxizität unter sehr milden physikalischen Einwirkungen erkennbar ist. Mit Hilfe der Sedimentations- und Diffusionskonstante wird ein Molekulargewicht von 900000 und bei Annahme einer elipsoiden Teilchenform ein Achsenverhältnis von 1 : 14,6 errechnet.
Die einheitliche Zusammensetzung des Botulinustoxims geht auch aus seinem serologischen Verhalten bei Anwendung der quantitativen Präzipitationsmethode hervor. Hierbei wird die Beobachtung gemacht, daß das Antitoxin-Toxinverhältnis in den Präzipitaten der Äquivalenzzone und des Antikörperüberschusses nicht in einem linearen Abhängigkeitsverhältnis zur angewandten Toxinmenge steht, wie es gewöhnlich bei Eiweißantigenen der Fall zu sein pflegt. Die Art des zur Reinigung des Toxins benutzten Verfahrens ist ohne Einfluß auf seine serologischen Eigenschaften, die auch durch Einbeziehen eines Schüttelprozesses mit Chloroform in das Aufarbeitungsverfahren nicht verändert werden.
Über die Ursache der extremen pharmakologischen Wirksamkeit des Botulinustoxins lassen sich bis jetzt nur Vermutungen aussprechen. Die Autoren neigen zur Ansicht, daß das Toxin ein Ferment ist.
Schultze (Marburg)

Rauen, H. M.-Frankfurt a. M., **Über die Intermediärstoffwechsel der Fettsäuren.** (Z. Naturforschg. **3 b**, 222, 1948).

Literaturübersicht über die in Deutschland z. Zt. schwer zugänglichen Arbeiten zum im Titel genannten Thema. Die natürlichen Fettsäuren sind mit ganz wenigen Ausnahmen geradzahlig. Im Darmlumen der Warmblüter findet lipatische Spaltung der Neutralfette verschiedenen Ausmaßes statt. Es werden aber sowohl Neutralfette als auch Fettsäuren resorbiert. Die Resorptionsgeschwindigkeit verschieden langer Fettsäuren ist unterschiedlich. Phosphorylierungsvorgängen bei der Fettsäurenresorption kommt nicht die früher angenommene Bedeutung zu. Man unterscheidet streng zwischen Organfett und Depotfett. Es finden ständig Umwandlungen verschiedener Fettsäuren ineinander statt, indem jeweils Bruchstücke mit 2 C-Atomen abgespalten oder angelagert werden. Der Mechanismus dieser Umwandlungen geht wahrscheinlich über die Fettaldehyde. Höhere Fettalkohole sind konstante geringe Inhaltsstoffe der Faeces. Sie entstehen durch Reduktion höherer Fettsäuren. Die Untersuchungen mit isotopensignierten Fettsäuren ergaben interessante Einblicke in den Intermediärstoffwechsel. Der Abbau der Fettsäuren geht nach dem bekannten Knoopschen Schema. Die Fettsäurenketten werden jeweils um 2-C-Bruchstücke verkürzt, die sich wahrscheinlich sogleich zu Azetessigsäure bzw. β-Oxybuttersäure rekondensieren. Der früher angenommene Mechanismus der multiplen alternierenden β-Oxydation scheint überzeugend widerlegt zu sein. Der W-Oxydation- und anschließender bilateralen β-Oxydation kommt normalerweise nur untergeordnete Bedeutung zu. In den Mechanismus der Abspaltung jener 2-C-Bruchstücke sind wahrscheinlich intermediäre Phosphatbindungen eingeschaltet. Essigsäure bzw. ein anderes 2-C-Bruchstück oder auch Azetessigsäure kondensiert sich mit Oxalessigsäure zu cis-Azonitsäure, von der aus dann auf dem Wege des Tricarbonsäurezyclus die Endprodukte Kohlendioxyd und Wasser entstehen. „In der Mitte des Verkehrsknotenpunktes von Fettsäuren-, Kohlenhydrat- und Eiweißstoffwechsel steht die Essigsäure bzw. das hypothetische Essigsäurederivat".

Autoreferat

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Reitstötter, J.-Berlin und J. Rzymkowski, **Redoxsysteme als Korrosionsschutzmittel für Metalle gegen Angriffe durch Wasser-in-Öl-Emulsionen.** (Arch. Metallkunde **2**, 9/12, 1948.)

Der Verwendung von Wasser-in-Öl-Emulsionen steht ihre korrodierende Wirkung gegenüber metallischen Werkstoffen (Fe, Al) hindernd entgegen. Durch Veredlung des Potentials des Eisens mit dem Ziele seiner Passivierung kann die Korrosionshinderung erreicht werden. Dazu sind, wie theoretisch abgeleitet wird, Zusatzstoffe imstande, die einen möglichst hohen r_H-Wert aufweisen. Für Wasser-in-Öl-Emulsionen kommen aus der Auswahl von Redoxsystemen mit hohen r_H-Werten nur organische, basische Stoffe in Frage, die keine Verbrennungsrückstände im Motor zurücklassen. Als geeignet befunden wurden zunächst basische Farbstoffe, von denen sich Nilblau bewährte. Diese färben im Gegensatz zu sauren Farbstoffen Wasser-in-Öl-Emulsionen an und werden anscheinend von dem seifenartigen Emulgator dieser Emulsionen adsorbiert. Besser wirkt aber noch Diphenylamin, das in Benzin sehr leicht löslich ist, die Emulsion nicht anfärbt und sie nicht zum „Brechen" bringt. Sein r_H-Wert wird zu 26 bis 27 geschätzt. Die anzuwendende Menge beläuft sich auf 10^{-2} molar, berechnet auf das Liter fertiger Emulsion.

E. Gruner (Clausthal)

Klemm, H., **Auswertung von Oberflächenschichten durch ein neues Schliffverfahren.** (Arch. Metallkunde **2**, 12/15, 1948.)

Die Messung der Schichtdicke metallischer Überzüge erfolgt im allgemeinen mikroskopisch an Schliffen senkrecht zur Oberfläche (Normalschliff). Für sehr dünne Überzüge wird ein Flachschliff empfohlen, bei dem die Schlifffläche im stumpfen Winkel zur Metalloberfläche geneigt ist. Sein Vorteil liegt darin, daß er einwandfreien Aufschluß über das Anliegen des Überzugs am Grundmetall oder an Zwischenschichten gibt, daß Diffusionszonen, Oxydhäute usw. schräg angeschnitten werden und so in ihrem Gefüge wesentlich besser beurteilt und vermessen werden können als im Normalanschliff. Für die Berechnung der Schichtdicke wird eine mathematische Ableitung gegeben.

E. Gruner (Clausthal)

e) Textilveredlung

Hadfield, H. R., u. D. N. Sharing, **Die Anwendung von Chromfarben bei Nylontextilien.** (J. Soc. Dyers Colourists **64**, 381—386, 1948.)

Im Hinblick auf die Vermeidung von Faserschädigungen, besonders im Hinblick auf Erhaltung der Lichtbeständigkeit kommt nur die Chromat-Nachbehandlung in Frage. Die Untersuchung der Bichromat-Aufnahme durch ungefärbtes Nylon ergibt, daß diese dem Betrage an freien Aminogruppen entspricht (0,03 Milliäquivalente pro gr Nylon). Dieser Befund wird erhärtet durch die Unfähigkeit azetylierten Nylons, Bichromat aufzunehmen. Gefärbtes Nylon nimmt Bichromat anfangs mit ähnlicher Geschwindigkeit auf wie ungefärbtes, was auf die Anwesenheit von noch nicht durch Farbstoff besetzten Aminogruppen zurückgeführt wird; der weitere Verlauf der Aufnahme ist Farbstoff-spezifisch besonders im Fall hoher Farbstoffkonzentration; erhöhte Temperatur beschleunigt.

Ein bewährtes, zum Patent angemeldetes Färbeschema wird angegeben, die Anwendung von Natriumthiosulfat als Reduktionsmittel wird zum Abschluß des Verfahrens empfohlen. Mittels optischer Methoden wird der Anteil nicht chromierten Farbstoffs bestimmt. Sippel (Freiburg i. Br.)

Crank, J., Maidenhead, Forschungslaboratorium der Courtaulds Ltd., **Die Diffusion von Direktfarbstoffen in die Zellulose. II. Die Deutung der Messungen der Farbaufnahme.** (J. Soc. Dyers Colourists.)

Der Vf. gibt einen Überblick über eigene und fremde Theorien die Farbstoffaufnahme betreffend. Bei der mathematischen Behandlung der Aufnahme von Direktfarbstoff durch eine ebene oder zylindrische Zelluloseschicht wäre zu erwarten, daß der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig in die Rechnung eingeführt werden muß; die Prüfung am Experiment (ältere Arbeiten) ergibt aber, daß man mit einem konstanten Koeffizienten hinreichende Übereinstimmung er-

zielt. In dem praktisch viel wichtigeren Fall, daß das Bad weitgehend erschöpft wird, wobei auch zu berücksichtigen ist, daß das Zentrum der Zelluloseschicht nicht die Farbstoffkonzentration Null hat, gelingt es auch durch entsprechend verfeinerte und den parallel laufenden Adsorptionsvorgängen Rechnung tragende mathematische Ansätze nicht eine befriedigende Übereinstimmung mit den Messungen zu erzielen. Es werden daher die durch Adsorption der Ionen ins Spiel tretenden elektrischen Ladungen bei einem neuen mathematischen Ansatz besonders berücksichtigt. Zur Prüfung der Theorie ist erst noch neues Versuchsmaterial erforderlich. Sippel (Freiburg i. Br.)

g) Kautschukchemie

Gee, G., **Die Wechselwirkung zwischen Kautschuk und Flüssigkeiten.** (Trans. Faraday Soc. **42 B**, 33—44.)

Die Brit. Rubber Producers' Research Assoc. läßt in längeren Versuchsreihen darüber Untersuchungen anstellen, ob die für aus Polymeren und Quellung verursachenden Flüssigkeiten bestehenden Zweistoffsysteme geltenden thermodynamischen Erkenntnisse (Gesetz von Flory-Huggins) auch auf vulkanisierten Kautschuk zutreffen. Die stark quellenden Mittel Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Benzol zeigen eine der Gesetzmäßigkeit entsprechende Quellungskapazität; bei nur geringe Quellwirkung zeigenden Agentien wie Äther und Azeton besteht jedoch keine Übereinstimmung.

Wittelsbach (Karlsruhe)

h) Leim, Gelatine, Stärke

M. Samec-Laibach, **Isomerie der Amylopektine.** (Aus einer speziellen Ausgabe der Akademie der Wissenschaften und der Kunst, Ljubljana: Kemične Studije **1947**, 76—84. Slowenisch mit englischer Zusammenfassung.)

Die Amylopektine aus Kartoffeln und Mais wurden in Bezug auf nachstehende Eigenschaften näher untersucht:

1. Das Quellen des mittels Elektrodialyse gewonnenen Amylopektins. 2. Relative Menge des gebundenen Wassers. 3. Viskosität der Amylopektin-Lösungen. 4. Jodfarbe dieser Lösungen. 5. Zerfall durch β-Amylase.

Das aus der Kartoffelstärke elektrodialytisch ausgeschiedene Amylopektin ist fast vollkommen klar, schleimig und läßt sich in Fäden ziehen. Das Mais-Amylopektin ist weiß, undurchsichtig und klumpig. Das erste kann elektrodialytisch bis zu 8% konzentriert werden, das zweite im besten Fall auf 5%. Es konnte gezeigt werden, daß für die Verschiedenheit der Konzentration die elektrische Ladung nicht verantwortlich ist. Nach der elektrodialytischen Präzipitation enthält 1 g trockener Substanz bei Amylopektin aus Kartoffeln 11,2 g Wasser, das Amylopektin aus Mais 20,7 g Wasser, und 1 g phosphoriliertes Amylopektin aus Mais 81 g Wasser.

Das „gebundene" Wasser wurde durch Einfrieren kalorimetrisch bestimmt. Bei den beiden Amylopektinen kommt 1,3 g Wasser auf 1 g der trockenen Substanz.

Die Viskosität des Kartoffel-Amylopektins ist bei derselben Konzentration bedeutend höher als die des Mais-Amylopektins. Dafür ist ohne Zweifel die ionale Hydratation des Kartoffel-Amylopektins entscheidend. Fraktionierte Sole des Amylopektins aus Kartoffeln geben mit kleinen Mengen Jod violette und mit Überschuß von Jod rote Farbe. Amylopektin aus Mais färbt sich mit dem Jod blau. Daraus folgt, daß Mais-Amylopektin der Amylose nahe steht.

Hydrolyse der beiden Amylopektine mit β-Amylase wird bei 40%iger saccharifizierter Substanz unterbrochen.

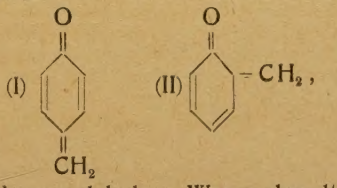
Aus diesen Ergebnissen schließt der Verfasser, daß die Moleküle des Kartoffel-Amylopektins weniger verzweigt sind als die Moleküle des Mais-Amylopektins. Bei dem Mais-Amylopektin ist die Entfernung zwischen den Verzweigungspunkten größer, jedoch die Gesamtlänge kleiner. Auf Grund annähernder Berechnungen konnte der Verfasser schematisch Diagramme der beiden Amylopektine entwerfen, aus denen eine Ähnlichkeit des Mais-Amylopektins mit den Amylose-Molekülen deutlich hervorgeht. Damit können manche oben erwähnte Eigenschaften des Mais-Amylopektins erklärt werden. E. Matijević (Zagreb)

q) Kunststoffe

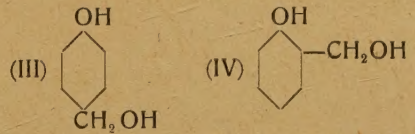
Hultzsch, K.-Wiesbaden, **Grundreaktionen der Phenolharzbildung.** (Angew. Chem. **60**, 179 bis 184, 1948.)

Die durch Umsetzung von Phenolen mit Formaldehyd erhaltenen Harze werden bekanntlich als hochmolekulare Kondensationsprodukte aufgefaßt, bei denen Phenolreste durch verbindende Gruppen — nach bisher geltender Ansicht vor allem in o- und p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl angreifende Methylenbrücken — zu größeren Komplexen verbunden sind. In den gehärteten Harzen sind diese hochmolekularen Gebilde ohne Begrenzung, so daß ein System von nach allen Richtungen des Raumes hauptvalenzmäßig verbundener Materie ohne Abgrenzung von Molekülen vorliegt.

Der Verfasser betrachtet die zum Aufbau eines derartigen Systems führenden Reaktionen und schreibt dabei intermediär gebildeten Chinonmethiden I bzw. II



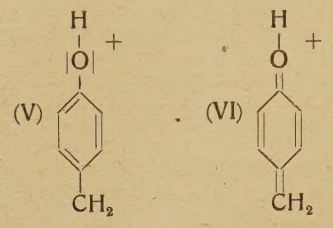
die durch innermolekulare Wasserabspaltung aus den Phenolalkoholen III bzw. IV abgeleitet werden, eine wesentliche Rolle zu.



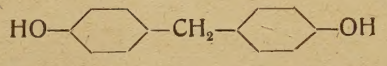
Bei den Harzbildungsreaktionen ist zwischen den Vorgängen in Gegenwart von Säure und denen bei alkalischer Reaktion zu unterscheiden. In alkalischer Lösung erhält man bekanntlich aus Phenol und Formaldehyd als erste Reaktionsprodukte Phenolalkohole, die danach durch Umsetzung an den freien o- und p-Stellungen von Phenolen oder Phenolalkoholen unter Ausbildung von Methylenbrücken die höheren Kondensationsprodukte ergeben. Neben der Verknüpfung der Phenolkerne durch Methylenbrücken ist auch eine

Vereinigung durch Ätherbildung zwischen den alkoholischen Hydroxylen der Phenolalkohole anzunehmen, worauf der Verfasser besonders hinweist.

Die bisherige Annahme, daß in saurer Lösung ebenfalls zuerst Phenolalkohole entstehen, jedoch sehr schnell in der oben angeführten Weise weiter umgesetzt werden, sodaß sie nicht oder nur spurenweise gefaßt werden können, lehnt der Verfasser ab. Nach seiner Meinung wird bei Gegenwart von Säure über einige Zwischenstufen ein vom Chinonmethid abzuleitendes Kation V bzw. VI



gebildet, das mit Phenol zum Dioxydiphenylmethan VII

(VII) 

bzw. bei Wiederholung zu höheren Produkten kondensiert werden kann.

Es werden die Additionsreaktionen der Chinonmethide besprochen, die der Verfasser in folgende Gruppen einteilt: 1. Anlagerung von Verbindungen mit azidem Wasserstoffatom, 2. Oxydo-Reduktionsvorgänge, 3. Anlagerung von ungesättigten Verbindungen, 4. Dimerisation. Zu den unter 1. aufgeführten Vorgängen setzt der Verfasser in Analogie Reaktionen mit o- und p-Stellungen von Phenolen, die im Endergebnis zu den bisher als Aufbau-Prinzip der Harze angenommenen Methylenbrücken zwischen Phenolkernen führen würden. Der Verfasser glaubt also, auch bei alkalischer Kondensation Chinonmethide, die aus den zunächst gebildeten Phenolalkoholen entstehen, als Zwischenstufen annehmen zu können. Die Bedeutung der übrigen Reaktionen der Chinonmethide wird offen gelassen.

R. Köhler (Düsseldorf)

Rein, H.-Ludwigshafen, **Polyacrylnitril-Fasern.** (Angew. Chemie, **60**, 159, 1948.)

Eine Veröffentlichung von J. V. Sherman in der Zeitschrift Textile World (1947) berichtet über die Eigenschaften von Polyacrylnitril-Fasern und ihre Zukunftsaussichten als Konkurrent zur Nylon-Faser: Polyacrylnitril ist kristallin und erfährt Faserorientierung durch Strecken. Es zeichnet sich aus durch geringe Wasser-Aufnahme, außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, Licht, und die gebräuchlichen Chemikalien und durch ein niedriges spez. Gewicht (1,16). Der Faden besitzt hohe Elastizität, Festigkeit und Schmiegsamkeit, geringe Anschmutzbarkeit und leichte Reinigungsmöglichkeit. Er läßt sich mit jeder Natur- und Kunstfaser verzwirnen und ist infolge der hohen Bauschelastizität auch mit Wolle als Beimischung verarbeitbar. Diese Eigenschaften geben der Polyacrylnitril-Faser weiteste Anwendungsmöglichkeit auf dem Textilgebiet. Die hohe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse machen sie auch für industrielle Zwecke besonders geeignet. Schließlich steht noch ein großes Anwendungsgebiet in der Korb- und Flechtwarenindustrie, als Borsten u. a. offen.

Diese Feststellungen von Sherman werden vom Verfasser, welcher in der I. G. Farbenindustrie die Entwicklung der Polyacrylnitril-Faser erfolgreich durchführte, voll bestätigt. Zu den geschichtlichen Bemerkungen von Sherman über die Auffindung geeigneter Lösungsmittel (z. B. Dimethylformamid) und Herstellung der Polyacrylnitrillösungen bringt Verfasser eine eingehende Darstellung der Entwicklungsgeschichte der Polyacrylnitril-Faser mit einer Patentliste der I. G. Farben-Anmeldungen von 1941—1943, welche die Prioritätsfrage eindeutig klarstellt (Du Pont-Grundpatentanmeldung erfolgte 1944).

Trautvetter (Troisdorf)

Holzapfel, L.-Berlin-Dahlem, **Silicone, organische Kieselsäureverbindungen.** (Kautschuk und Gummi, **1**, 89, 1948.)

Der Name Silicone bezeichnet die Verbindungsklasse der Poly-Organosiloxane. Ihre Struktur resultiert aus dem tetraedrischen Aufbau der Grundmoleküle mit Si als Zentralatom und aus der außerordentlich stabilen Si-O-Bindung, die das Gerüst der Silicone bildet. Es sind durch Kombination der verschiedenen möglichen Grundmoleküle drei prinzipiell verschiedene Strukturen realisierbar: Lineare Kettenmoleküle, ringförmige Moleküle und netzartige Verknüpfung. Zu den Grundmolekülen (Monomeren), den Organo-Silanolen, aus denen sich durch Kondensation die Silicone bilden, gelangt man durch Hydrolyse der entsprechenden Halogenverbindungen. Von den verschiedenen Darstellungsmöglichkeiten für letztere haben technische Bedeutung die Grignardmethode (Kippling, Dilthey) und vor allem die direkte Methode (Rochow) aus Silicium und organischer Halogenverbindung erlangt.

Siliconöle stellen niedrigmolekulare Kondensationsprodukte dar mit ketten- oder ringförmigem Aufbau, die sich u. a. durch hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Letzteres gilt für alle Siliconverbindungen. Kautschukartige Silicone sind hochmolekular und haben Kettenstruktur mit einem Vernetzungsgrad, den man durch geeignete Wahl der Monomeren einstellen kann; die mechanischen Eigenschaften und chemische Widerstandsfähigkeit hängen vom Füllstoff und von der Wahl der organischen Seitenketten ab. Siliconharze und Filme sind stark vernetzte Verbindungen, deren Eigenschaften ebenfalls durch Vernetzungsgrad und organische Seitenketten bedingt ist. Hervorzuheben sind auch hier Resistenz bei hohen Temperaturen und ausgezeichnete Haftfestigkeit auf Glas (Strukturanalogie). Trautvetter (Troisdorf)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Doz. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Otto Specht, Frankfurt a. M.-Eschersheim, Häberlinstraße 45
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Soweit die Lagerbestände noch ausreichen, kann sofort geliefert werden:

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 48

Entfärbungs- und Klärmittel

Von Dr. W. R. Aehnelt – Frankfurt a. M.

XII/250 Seiten mit 39 Abb. geb. DM 14,–, brosch. DM 13,–

Aus dem Inhalt: I. Allgemeiner Teil — II. Spezieller Teil: Einteilung der Entfärbungs- und Klärmittel — Herstellung der Entfärbungs- und Klärmittel — Kennzeichnung der Entfärbungs- und Klärmittel — Anwendung der Entfärbungs- und Klärmittel — Abtrennung der Entfärbungs- und Klärmittel — Methoden zur Beurteilung des Effektes und Bewertung von Klär- und Entfärbungsmittel — III. Sondergebiete der Anwendung — IV. Wiederbelebung von Adsorptionsmitteln

---

Technische Fortschrittsberichte

Fortschritte der chem. Technologie in Einzeldarstellungen · Band 49

Adsorption von Gasen und Dämpfen

Von Dr. K. Bratzler – Frankfurt a. M.

VIII/218 Seiten mit 97 Abb. geb. DM 14,–, brosch. 13,–

Aus dem Inhalt: Allgemeiner Teil — I. Die theoretischen Grundlagen der Adsorption — Spezieller Teil — II. Herstellung und Untersuchung speziell für die Gas- und Dämpfeadsorptionstechnik geeigneter Adsorptionsmittel — III. Die Adsorption im Laboratorium — IV. Die Adsorption in der Technik

---

Wissenschaftliche Forschungsberichte

Naturwissenschaftliche Reihe · Band 9

Kolloide in der Technik

Von R. E. Liesegang †

2., völlig neu bearbeitete Auflage,

VIII/123 Seiten · Preis gebunden DM 4,70

Aus dem Inhalt: Leim und Gelatine — Leder — Kunststoffe — Zellstoff und Papier — Textil-Industrie — Anstrich-Technik — Bitumen zu Straßenbau — Schmiermittel — Reinigungsmittel — Glas, Keramik — Metalle — Photographie — Nahrungsmittel-Technik

---

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen: Dr. Dietrich Steinkopff Verlag · Frankfurt am Main

Ende Juli erscheint

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von

Dr.-Ing. Werner Matz, Frankfurt am Main-Höchst

Etwa XVI und 360 Seiten, mit 114 Abbildungen

Preis ca. DM 30,—

Aus dem Inhalt:

I. Allgemeine Grundlagen: Betrachtungsweisen und Darstellungsarten — Zustände und Eigenschaften der Stoffe — Der erste Hauptsatz und die Energie — Der zweite Hauptsatz und die Entropie — Der Gleichgewichtszustand — Das allgemeine Ähnlichkeitsprinzip beim Wärme- und Stoffaustausch — **II. Der Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen** — Das harmonische Poldreieck — Der Wärmeaustauscher — Wärmeaustausch durch Blasen — Anheiz- und Abkühlvorgänge bei Gefäßen — Der Stoffaustausch im Gegenstrom — Ähnlichkeit zwischen Reibung, Wärme- und Stoffaustausch — **III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf- und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen** — Verdampfungsvorgang — Dampf-Luftgemische — **IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation** — Darstellungsweise der Gemischzusammensetzung — Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit — Die Wärme- und Stoffbewegung bei der Destillation — **V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption** — Allgemeines über Adsorption — Die theoretischen Grundlagen — Die industrielle Ausnutzung der Adsorption — **VI. Wärme- und Stoffaustausch bei der Absorption** — Allgemeines über Absorption — Die theoretischen Grundlagen der Absorption — Die industrielle Ausnutzung der Absorption — **VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion** — Allgemeine Begriffe und Vergleich mit der Destillation — Theoretische Grundlagen — Die industrielle Anwendung der Extraktion — **Anhang** — Thermodynamische Kreisprozesse in vektoranalytischer Behandlung — Vektoranalytische Grundlagen — Die mechanischen und thermodynamischen Kreisprozesse — **Schrifttum** — **Sachregister.**

Das Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen vermitteln

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Kolloid-Fibel

für Mediziner

Von R. E. Liesegang†

3., völlig neubearbeitete Auflage, 32 Seiten

Preis: broschiert DM 1,—

Verlag von Theodor Steinkopff Dresden und Leipzig

Auslieferung für die Westzonen:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Frankfurt am Main

Kürzlich erschien:

Anweisungen zum physikalischen Anfänger-Praktikum

von **Professor Dr. M. Czerny**, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Frankfurt a. M. unter Mitarbeit von **Dr. H. Müser**, Wiss. Assistent am Physikalischen Institut der Univ. Frankfurt a. M.

VIII./114 Seiten, 63 Abbildungen, broschiert DM 8,—

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff

Frankfurt am Main